Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften von Fluiden mit einer weiterentwickelten molekularen Simulationsmethodik und hochgenauen *ab initio*-Potentialen

Von der Fakultät für Maschinenbau und Bauingenieurwesen
der Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION
von

Philipp Ströker

aus Flensburg

Hamburg, 2023

Dissertation vorgelegt am:	11. Januar 2023
Tag der mündlichen Prüfung:	16. Mai 2023
Erster Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Jadran Vrabec Technische Universität Berlin, Berlin
Dritter Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Rolf Lustig Cleveland State University, Cleveland, Ohio

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand berufsbegleitend nach meinem Studium an der Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier am Institut für Thermodynamik.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier für die jederzeitige persönliche Betreuung und Unterstützung. Seine umfassende Förderung und zahlreichen Anregungen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jadran Vrabec und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Rolf Lustig für die Begutachtung der Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. Robert Hellmann und Herrn Dr. rer. nat. Philipp Marienhagen für die anregenden Diskussionen und konstruktiven Vorschläge.

Für die Nutzung des Hochleistungsrechners, ohne die diese Arbeit nicht hätte entstehen können, möchte ich mich bei der Professur für Numerische Mathematik bedanken.

Ein großes Dankschön gebührt meiner Familie für die stete Motivation und hilfreiche Unterstützung.

Hamburg, im Mai 2023



Philipp Ströker

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Monte-Carlo-Simulationen für die Fluide Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid durchgeführt, um ihre thermodynamischen Eigenschaften sehr genau zu bestimmen und dabei den Einfluss von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Quanteneffekten auf die Ergebnisse zu untersuchen. In der statistischen Mechanik existieren acht grundlegende Ensembles, in denen Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt werden können. Von Lustig wurde eine Methode entwickelt, mit der Ausdrücke zur Berechnung von Zustandsgrößen in einem Ensemble systematisch hergeleitet werden können, und von ihm genutzt, um Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften im mikrokanonischen und kanonischen Ensemble herzuleiten. Diese Methode wurde zuerst auf die anderen sechs Ensembles, darunter das häufig verwendete isotherm-isobare und das großkanonische Ensemble, angewendet. Anschließend wurde eine Software für Monte-Carlo-Simulationen in allen acht Ensembles entwickelt. Mit Simulationen für das gut untersuchte Lennard-Jones-Modellfluid wurden die hergeleiteten Gleichungen validiert. Zur Berechnung der Eigenschaften realer Fluide erweist sich das NpT-Ensemble als am besten geeignet. Da der Druck eine unabhängige Variable ist, treten in den Gleichungen keine Volumenableitungen der potentiellen Energie auf, deren Berechnung insbesondere bei der Berücksichtigung von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen sehr aufwendig ist.

Die Simulationsergebnisse für die vier realen Fluide zeigen, dass nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen im gesamten fluiden Zustandsgebiet einen erheblichen Beitrag zu den Zustandsgrößen liefern, der im Flüssigkeitsgebiet in der Nähe der Siedelinie am stärksten ausgeprägt ist. Sie tragen dort bis zu ca. 15% zur Dichte und bis zu ca. 50% zu Zustandsgrößen zweiter Ordnung bei. Die Korrekturen für Quanteneffekte tragen je nach betrachtetem Fluid und Zustandspunkt bis zu 0,5% zur Dichte und bis zu 3,5% zu den thermodynamischen Eigenschaften zweiter Ordnung bei. Durch die Berücksichtigung beider Einflüsse gelingt es, eine sehr gute Übereinstimmung der Simulationsdaten mit experimentellen Daten und Zustandsgleichungen zu erzielen. Die genauesten Ergebnisse wurden für die Dichte von Argon generiert. Sie stimmen zwischen 0,002% im Flüssigkeitsgebiet und 0,05% im überkritischen Gebiet mit der Referenzzustandsgleichung überein.

Darüber hinaus wurde die NpT + Testteilchenmethode zur Simulation von Verdampfungsgleichgewichten weiterentwickelt, um auch beliebige Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie zu berechnen. Ergebnisse für den Dampfdruck, die Dichte und acht weitere Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie für Krypton und Argon weisen eine hohe Übereinstimmung mit experimentellen Daten auf.

Mit der Kombination von hochgenauen *ab initio*-Potentialen, sehr langen Simulationen im NpT-Ensemble mit verschiedenen Teilchenzahlen und anschließender Extrapolation ins thermodynamische Limit gelingt es, Ergebnisse für thermodynamische Eigenschaften zu generieren, die mit den genauesten experimentellen Daten und Referenzzustandsgleichungen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ sehr genau übereinstimmen.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur **IX**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen der statistischen Mechanik **6**
2.1 Die Ensembletheorie 6
2.2 Die acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik 10
2.3 Das isotherm-isobare Ensemble 18
2.4 Das großkanonische Ensemble 26
2.5 Das isenthalp-isobare Ensemble 39
2.6 Die großadiabaten Ensembles 49
2.7 Das generalisierte Ensemble 60

3 Modellierung zwischenmolekularer Wechselwirkungen **65**
3.1 Grundlagen zwischenmolekularer Kräfte 65
3.1.1 Physikalische Grundlagen 65
3.1.2 Einfache Potentiale für Modellfluide 69
3.1.3 Das Axilrod–Teller–Muto-Dreikörperpotential 71
3.2 Paar- und nichtadditive Dreikörperpotentiale für Krypton und Argon . . . 73
3.2.1 *Ab initio*-Paarpotentiale für Krypton und Argon 73
3.2.2 Extended-Axilrod–Teller–Muto-Potential für Krypton 74
3.2.3 *Ab initio*-Dreikörperpotentiale für Argon 75
3.3 Multivariate Interpolation zur Berechnung von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen 80
3.4 Paar- und nichtadditive Dreikörperpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid 86
3.4.1 Modellierung der Wechselwirkungen zwischen linearen Molekülen . 86
3.4.2 *Ab initio*-Paarpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid 88
3.4.3 Nichtadditive Dreikörperpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid . 89
3.5 Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs 92
3.6 Korrekturen für große Reichweiten 97
3.7 Berechnung von Coulomb-Wechselwirkungen 101
3.7.1 Die Ewald-Summation 102
3.7.2 Die Wolf-Summation 106

4 Monte-Carlo-Simulationsmethodik **109**
4.1 Allgemeine Grundlagen der Monte-Carlo-Simulation . . . 109
4.2 Der Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus . . . 110
4.3 Extrapolation ins thermodynamische Limit und Unsicherheitsanalyse . . . 124

5 Simulationsergebnisse für das Lennard-Jones-Modellfluid **133**
5.1 Das isotherm-isobare Ensemble . . . 134
5.2 Das großkanonische Ensemble . . . 137
5.3 Das isenthalp-isobare Ensemble . . . 140
5.4 Die großadiabaten Ensembles . . . 145
5.5 Das generalisierte Ensemble . . . 151

6 Simulationsergebnisse für Edelgase und molekulare Fluide **155**
6.1 Ergebnisse für Krypton . . . 156
6.2 Ergebnisse für Argon . . . 161
6.3 Ergebnisse für Stickstoff . . . 171
6.4 Ergebnisse für Kohlendioxid . . . 176

7 Simulation des Verdampfungsgleichgewichts **181**
7.1 Die NpT + Testteilchenmethode . . . 181
7.2 Ergebnisse für Krypton und Argon . . . 187

8 Zusammenfassung **198**

Anhang **200**
A Dimensionslose Größen . . . 200
B Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen in den acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik . . . 203
C Die isobare Wärmekapazität der idealen Gase . . . 243
D Festlegung des Standardzustandes für das chemische Potential . . . 245
E Lagrange-Polynome der dreidimensionalen Interpolation . . . 249
F Parameter der Potentiale für Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid . . . 253
G Extrapolation der Simulationsergebnisse ins thermodynamische Limit . . . 264
H Numerische Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen . . . 324
I Vergleich der Simulationsergebnisse mit Zustandsgleichungen . . . 343

Literaturverzeichnis **353**

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
A		beliebige makroskopische Zustandsgröße
A	K	Parameter des Mie-Potentials
A	J	freie Energie, Helmholtz-Funktion
A	K	Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale der Edelgase
$A(\boldsymbol{r})$		ortsabhängiger Anteil eines dynamischen Momentanwertes
$A(r)$		momentane Konfiguration einer MC-Simulation
A_{ab}	K	Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale linearer Moleküle
A_{abc}	K	Parameter des Dreikörperpotentials für Kohlendioxid
$A_{k_1k_2k_3}$	K	Parameter der Dreikörperpotentiale für Argon
$\mathcal{A}_{mn}$	$\mathrm{J}^m\ \mathrm{m}^{-3n}$	Ableitung der reduzierten Massieu-Funktion $-\beta A$
A_{2n}	K	Parameter des Dreikörperpotentials für Krypton
$\mathscr{A}$		Momentanwert von A
a		beliebige mikroskopische Größe
a		Steigung der Regressionsgeraden
a	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	spezifische freie Energie
a	m^{-1}	Parameter des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Kohlendioxid
$a(r)$		Paarfunktion zur Zustandsgröße A
a_i	-	Parameter der temperaturabhängigen Idealanteile der Wärmekapazität der SZGL von Stickstoff und der SWZGL von Kohlendioxid
a_i	-	Idealanteile der reduzierten Zustandsgleichung
a_i	m^{-i}	Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale
B	-	unabhängige Variable im großkanonischen Ensemble
B	K	Parameter des Mie-Potentials
$B(\boldsymbol{p})$		impulsabhängiger Anteil eines dynamischen Momentanwertes
B_{abc}	K	Parameter des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Kohlendioxid

b		y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden
b	m^{-1}	Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale
b	m^{-1}	Parameter des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Kohlendioxid
C		beliebige Größe
$C(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})$		dynamischer Momentanwert
C_{ATM}	$\mathrm{K\,m}^9$	Parameter des nichtadditiven Axilrod−Teller−Muto-Potentials
C_{abc}	K	Parameter des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Kohlendioxid
C_{FH2}	m^2	Parameter der Korrektur zweiter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs
C_{NpH}	$\mathrm{kg}^{F/2}\,\mathrm{J}^{-F}\,\mathrm{s}^{-F}$	Konstante im Konfigurationsintegral des NpH-Ensembles
C_{NpT}	$\mathrm{kg}^{F/2}\,\mathrm{J}^{-F}\,\mathrm{s}^{-F}$	Konstante im Konfigurationsintegral des NpT-Ensembles
C_p	$\mathrm{J\,K}^{-1}$	isobare Wärmekapazität
C_V	$\mathrm{J\,K}^{-1}$	isochore Wärmekapazität
$C_{\mu pR}(N)$	$\mathrm{kg}^{F/2}\,\mathrm{J}^{-F}\,\mathrm{s}^{-F}$	Parameter im Konfigurationsintegral des μpR-Ensembles
$C_{\mu VL}(N)$	$\mathrm{kg}^{F/2}\,\mathrm{J}^{-F}\,\mathrm{s}^{-F}$	Parameter im Konfigurationsintegral des μVL-Ensembles
$C_{\mu VT}(N)$	$\mathrm{kg}^{F/2}\,\mathrm{J}^{-F}\,\mathrm{s}^{-F}$	Parameter im Konfigurationsintegral des μVT-Ensembles
C_{2n}	$\mathrm{K\,m}^{2n}$	Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale für Argon und Krypton
$C_{6,ab}$	$\mathrm{K\,m}^6$	Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid
$C_{8,ab}$	$\mathrm{K\,m}^8$	Parameter des *ab initio*-Paarpotentials für Kohlendioxid
$C_{9\,abc}$	$\mathrm{K\,m}^9$	Parameter des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Kohlendioxid
$C_{9\,\mathrm{iso}}$	$\mathrm{K\,m}^9$	isotrope Konstante des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Stickstoff
c	m^{-1}	Parameter des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Kohlendioxid
c_p	$\mathrm{J\,K}^{-1}\,\mathrm{kg}^{-1}$	spezifische isobare Wärmekapazität
c_V	$\mathrm{J\,K}^{-1}\,\mathrm{kg}^{-1}$	spezifische isochore Wärmekapazität

c_0	$\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$	temperaturunabhängige spezifische isobare Wärmekapazität des idealen Gases
D	-	Parameter des Tang−Toennies-Dämpfungsterms
$\boldsymbol{E}$	$\mathrm{V\,m^{-1}}$	elektrische Feldstärke
E	J	Energie
$\mathscr{E}$	J	Momentanwert der Energie
$\mathscr{E}$	J	Replika-Energie
$\boldsymbol{e}$	-	normierter Vektor zur globalen Beschreibung der Moleküllage
e	-	Komponente des Vektors zur globalen Beschreibung der Moleküllage
$\boldsymbol{F}$	N	Kraftvektor
F	-	Freiheitsgrade eines thermodynamischen Systems
f		beliebige Funktion
f	-	Freiheitsgrade eines Teilchens
G	J	freie Enthalpie, Gibbs-Funktion
$\mathcal{G}_{mn}$	$\mathrm{J}^m\ \mathrm{Pa}^{-n}$	Ableitung der reduzierten Planck-Funktion $-\beta G$
g		beliebige Funktion
g	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	spezifische freie Enthalpie
$g_{2\mathrm{B}}(r)$	-	radiale Paarverteilungsfunktion
$g_{3\mathrm{B}}(R_1, R_2, R_3)$	-	Dreiteilchenverteilungsfunktion
H	J	Enthalpie
$\hat{H}$	J	Konfigurationsenthalpie
$\mathscr{H}$	J	Hamilton-Funktion
h		Abstand zwischen zwei Stützstellen
h	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	spezifische Enthalpie
$\hbar$	J s	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
$\boldsymbol{I}$	-	Einheitsmatrix
I	$\mathrm{kg\,m^2}$	Rotationsträgheitsmoment
J	J	großkanonisches Potential
$\mathcal{J}_{mno}$	$\mathrm{J}^{m-o}\,\mathrm{m}^{-3n}\,\mathrm{kg}^o$	Ableitung von $-\beta J$
K	J	kinetische Energie
$\boldsymbol{k}$	-	reziproker Wellenvektor
k	-	Komponente des reziproken Wellenvektors
L	-	Boxlänge
L	J	Hill-Funktion
l	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	spezifische Hill-Funktion
M	-	Anzahl an Zügen der Monte-Carlo-Methode

M	$\mathrm{kg\,mol^{-1}}$	molare Masse
m	-	Grad des Exponenten
m	-	Grad der Ableitung
m	-	Anzahl der unterschiedlichen Teilchenzahlen, für die Monte-Carlo-Simulationen an einem Zustandspunkt durchgeführt wurden
m	kg	Masse
N	-	Teilchenzahl
N_{EZ}	-	Anzahl an Elementarzellen pro Würfelkante
N_i	-	Teilchenzahl von Stoff i
N_{Start}	-	Startteilchenzahl bei Simulationen offener Systeme
$\boldsymbol{n}$	-	Vektor ganzer Zahlen im Realraum
n	-	Komponente des Vektors ganzer Zahlen im Realraum
n	-	Grad des Exponenten
n	-	Grad der Ableitung
n	-	beliebige Stützstelle
n_{Block}	-	Anzahl der Blöcke in einer Simulation
n_{max}	-	Anzahl der Stützstellen je Variable bei der multivariaten Interpolation
n_{PE}	-	Anzahl der allokierten Prozessoren
o	-	Grad der Ableitung
$P(r)$	-	Gewichtungsfaktor
P_{nm}	-	Wahrscheinlichkeit für die Akzeptanz einer Konfigurationsänderung in einer Markov-Kette
$\mathscr{P}$	Pa	Momentanwert des Drucks
$\boldsymbol{p}$	$\mathrm{kg^N\,m^N\,s^{-N}}$	Gesamtheit der N Impulsvektoren eines Systems mit N Teilchen, $\boldsymbol{p} = \{\boldsymbol{p}_1, ..., \boldsymbol{p}_N\}$
$\boldsymbol{p}_i$	$\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}$	Impulsvektor des Teilchens i
p	Pa	Druck
p_s	Pa	Dampfdruck
Q	-	Phasenraumvolumen des NVT-Ensembles
Q_{mn}	$\mathrm{J^m\,m^{-3n}}$	Phasenraumfunktion des NVT-Ensembles
q_i	C	Ladung des Teilchens i
$\boldsymbol{R_s}$	-	Drehmatrix
R	$\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$	spezifische Gaskonstante
R	J	Ray-Funktion
R_i	m	Paarabstände innerhalb eines Teilchentripletts
$R_{ij,ab}$	m	Paarabstand zwischen Site a in Molekül i und Site b in Molekül j

$\boldsymbol{r}$	m^N	Gesamtheit der N Ortsvektoren eines Systems mit N Teilchen, $\boldsymbol{r} = \{\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N\}$
$\boldsymbol{r}_i$	m	Ortsvektor des Teilchens i
$\boldsymbol{r}_{ij}$	m	Abstandsvektor zwischen Teilchen i und j
r		beliebige Laufvariable in einer MC-Simulation
r	m	Abstand
r	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	spezifische Ray-Funktion
r_i	m	Betrag der globalen Ortskomponente von Teilchen i
r_{ij}	m	Abstand zwischen Teilchen i und j
r_{cut}	m	Cutoff-Radius
r_{m}	m	Teilchenabstand, bei dem das Minimum der Paarpotentialfunktion vorliegt
r_{min}	m	Mindestabstand für eine explizite Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie
S	$\mathrm{J\,K^{-1}}$	Entropie
$\mathcal{S}_{mn}$	$\mathrm{J}^{1-m}\,\mathrm{m}^{-3n}\,\mathrm{K}^{-1}$	Ableitung der Entropie im NVE-Ensemble
$\mathcal{S}_{mn}$	$\mathrm{J}^{1-m}\,\mathrm{Pa}^{-n}\,\mathrm{K}^{-1}$	Ableitung der Entropie im NpH-Ensemble
$\mathcal{S}_{mno}$	$\mathrm{J}^{1-m-o}\,\mathrm{m}^{-3n}$ $\times\mathrm{kg}^{o}\,\mathrm{K}^{-1}$	Ableitung der Entropie im μVL-Ensemble
$\mathcal{S}_{mno}$	$\mathrm{J}^{1-m-o}\mathrm{Pa}^{-n}\mathrm{kg}^{o}$ $\times\mathrm{K}^{-1}$	Ableitung der Entropie im μpR-Ensemble
$\boldsymbol{s}$	-	beliebiger orthogonaler Vektor
s	-	Komponente eines beliebigen orthogonalen Vektors
s	$\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$	spezifische Entropie
T	K	thermodynamische Temperatur
$\mathscr{T}$	K	Momentanwert der Temperatur
$\boldsymbol{t}$	Pa	thermodynamischer Spannungstensor
t	s	Zeit
U	J	potentielle Energie
u		Variable der Legendre-Transformation
u		Standardunsicherheit
u	-	Parameter des Pfadintegrals
u	-	Parameter des temperaturabhängigen Idealanteils der Wärmekapazität der SZGL von Stickstoff
$u(r)$	J	Paarpotentialfunktion
u_{ij}	J	Paarwechselwirkungsenergie
u_{ijk}	J	Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungsenergie

V	m^3	Volumen
$W_{l_1 l_2 l_3}$	m^{-n}	dispersive Wechselwirkung dritter Ordnung der nichtadditiven Dreikörperpotentiale für Argon
$W_{l_1 l_2 l_3 l_4}$	m^{-n}	dispersive Wechselwirkung vierter Ordnung des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Argon von Cencek *et al.*
$\mathcal{W}_{ilk}$		Kombinationen von Volumenableitungen der potentiellen Energie
w		beliebige Funktion
w		Gewichtungsfaktor
w	$\mathrm{m}\,s^{-1}$	Schallgeschwindigkeit
X		Momentanwert einer beliebigen Größe
X		beliebige Variable
x		beliebige Variable
x		kartesische Koordinate
Y		Momentanwert einer beliebigen Größe
y		beliebige Variable
y		kartesische Koordinate
$\boldsymbol{Z}$	-	Zustandsraum/Konfigurationsraum
Z	-	Phasenraumvolumen des NpT-Ensembles
Z	J	generalisierte Nullenergie
$Z_{l_1 l_2 l_3}$	K	Parameter des dispersiven Anteils dritter Ordnung der nichtadditiven Dreikörperpotentiale für Argon
$Z_{l_1 l_2 l_3 l_4}$	K	Parameter des dispersiven Anteils vierter Ordnung des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Argon von Cencek *et al.*
Z_{mn}	$\mathrm{J}^m\,\mathrm{Pa}^{-n}$	Phasenraumfunktion des NpT-Ensembles
$\mathcal{Z}_{mno}$	$\mathrm{J}^{m-o}\,\mathrm{Pa}^{-n}\,\mathrm{kg}^o$	Ableitung von $-\beta Z$
z		beliebige Variable
z		kartesische Koordinate
z	Pa	Fugazität

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\boldsymbol{\alpha}_i$	$\mathrm{A^2\,s^4\,kg^{-1}}$	Polarisierbarkeitstensor
α	rad	beliebiger Winkel
α	-	Konvergenzparameter
α	-	reduzierte Helmholtz-Funktion
α_a	$\mathrm{A^2\,s^4\,kg^{-1}}$	Polarisierbarkeit von Wechselwirkungszentrum a
α_{iso}	$\mathrm{A^2\,s^4\,kg^{-1}}$	isotroper Polarisierbarkeitsparameter
$\alpha_{k_1k_2k_3}$	$\mathrm{m^{-1}}$	Parameter der nichtadditiven Dreikörperpotentiale für Argon
α_p	$\mathrm{K^{-1}}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	$\mathrm{J^{-1}}$	inverse reduzierte Temperatur, $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$
$\beta_{l_1l_2l_3}$	$\mathrm{m^{-1}}$	Parameter des dispersiven Anteils dritter Ordnung der nichtadditiven Dreikörperpotentiale für Argon
$\beta_{l_1l_2l_3l_4}$	$\mathrm{m^{-1}}$	Parameter des dispersiven Anteils vierter Ordnung des nichtadditiven Dreikörperpotentials für Argon von Cencek *et al.*
β_S	$\mathrm{Pa^{-1}}$	isentrope Kompressibilität
β_T	$\mathrm{Pa^{-1}}$	isotherme Kompressibilität
$\boldsymbol{\Gamma}$		Phasenraumvektor
γ_V	$\mathrm{Pa\,K^{-1}}$	thermischer Druckkoeffizient
Δ	-	prozentuale Abweichung
$\Delta\mathscr{A}$		Fluktuation der Größe A
ΔE	J	Energieschritt
$\Delta\boldsymbol{e}$	m	Änderung des Molekülvektors
ΔH	J	Enthalpieschritt
Δh_V	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	spezifische Verdampfungsenthalpie
ΔL	-	Änderung der Boxlänge
Δq_i	C	Kompensationsladung
ΔR	m	Gitterweite der Interpolation
$\Delta\boldsymbol{r}$	m	Änderung des Ortsvektors
Δr	m	Ortsschritt, Verschiebung
Δu_{ijk}	J	nichtadditives Dreikörperpotential
Δu_{ijkl}	J	nichtadditives Vierkörperpotential
ΔV	$\mathrm{m^3}$	Änderung des Volumens
$\Delta\theta$	rad	Gitterweite der Interpolation
δ	-	reduzierte Dichte

ε	J	Potentialtopftiefe
$\eta_{\Delta \boldsymbol{e}}$	-	Akzeptanzrate der Moleküldrehungen
$\eta_{\Delta \boldsymbol{r}}$	-	Akzeptanzrate der Teilchenverschiebungen
$\eta_{\Delta V}$	-	Akzeptanzrate der Volumenveränderungen
θ_i	rad	Innenwinkel eines Tripletts, Winkel zwischen Molekülachse und Verbindungsvektor linearer Moleküle
θ_i^0	-	Parameter des temperaturabhängigen Idealanteils der Wärmekapazität der SWZGL für Kohlendioxid
ϑ	rad	Polarwinkel
μ	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$	chemisches Potential
μ_{JT}	$\mathrm{K\,Pa^{-1}}$	Joule−Thomson-Koeffizient
Ξ	-	Phasenraumvolumen des μpT-Ensembles
Ξ_{mno}	$\mathrm{J}^{m-o}\,\mathrm{Pa}^{-n}\,\mathrm{kg}^{o}$	Phasenraumfunktion des μpT-Ensembles
ξ	-	Zufallszahl
$\boldsymbol{\pi}$		Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix
π_{nm}		Element der Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix
$\boldsymbol{\rho}$	-	vektorielle Wahrscheinlichkeitsdichte
ρ	-	Wahrscheinlichkeitsdichte
ρ	$\mathrm{m^{-3}}$	Teilchendichte
ρ	$\mathrm{C\,m^{-3}}$	Ladungsdichte
$\boldsymbol{\sigma}$	Pa	mechanischer Spannungstensor
σ	m	charakt. Abstand, Nullstelle der Paarpotentiale
τ	-	reduzierte Temperatur
ϕ	V	elektrisches Potential
ϕ	rad	Torsionswinkel linearer Moleküle
φ	rad	Azimutwinkel
χ	-	Chi-Quadrat-Fehler
Ψ		allgemeines thermodynamisches Potential
Ψ	-	Phasenraumvolumen des μVT-Ensembles
Ψ_{mno}	$\mathrm{J}^{m-o}\,\mathrm{m}^{-3n}\,\mathrm{kg}^{o}$	Phasenraumfunktion des μVT-Ensembles
ψ	rad	Winkel, um den eine beliebige Achse gedreht wird
Ω	-	Phasenraumvolumen der adiabaten Ensembles
Ω_{mn}	$\mathrm{J}^{1-m}\,\mathrm{m}^{-3n}$	Phasenraumfunktion des NVE-Ensembles
Ω_{mn}	$\mathrm{J}^{1-m}\,\mathrm{Pa}^{-n}$	Phasenraumfunktion des NpH-Ensembles
Ω_{mno}	$\mathrm{J}^{1-m-o}\,\mathrm{m}^{-3n}\,\mathrm{kg}^{o}$	Phasenraumfunktion des μVL-Ensembles
Ω_{mno}	$\mathrm{J}^{1-m-o}\,\mathrm{Pa}^{-n}\,\mathrm{kg}^{o}$	Phasenraumfunktion des μpR-Ensembles
ω	-	Phasenraumdichte der adiabaten Ensembles

Abkürzungen und Indizes

Abkürzung	Bedeutung
ATM	Axilrod−Teller−Muto
a	Index
b	Index
c	kritisch
c	Index
disp	dispersiv
EATM	Extended-Axilrod−Teller−Muto
Ew	Ewald
EZ	Elementarzelle
ek	einfach-kubisch
ens	Ensemble
exch	exchange
FFT	Fast-Fourier-Transformation
FH	Feynman−Hibbs
FHzu	Feynman−Hibbs-Beitrag zum Gesamtwechselwirkungspotential
FH2	Korrektur zweiter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs
FH4	Korrektur vierter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs
f	Flüssigkeitsast des Verdampfungsgleichgewichts
GCMD	großkanonische molekulardynamische Simulationsmethode
GEMC	Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode
GGW	Gleichgewicht
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
g	Gasast des Verdampfungsgleichgewichts
ges	gesamt
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
id	ideal
ind	induktiv
iso	isotrop
i	Index
JT	Joule−Thomson
j	Index
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert

kub	kubisch
k	Index
LJP	Lennard-Jones-Potential
LR	Long-Range
LRC	Long-Range-Korrektur
LSZGL	Zustandsgleichung für Krypton von Lemmon und Span [137]
lin	linear
l	Index
MC	Monte-Carlo
MCM	Monte-Carlo-Methode
MD	Molekulardynamik
MP	Mie-Potential
MP4	Møller−Plesset-Störungstheorie vierter Ordnung
max	maximal
min	minimal
m	Index
n	Index
obs	betrachtet
o	Index
PE	Prozessoren
PPPM	Particle-Particle-Particle-Mesh
ppm	parts per million
p	Index
q	Index
qq	Coulomb-Anteil
rep	repulsiv
res	residuell
SZGL	Zustandsgleichung für Stickstoff von Span *et al.* [237]
SP	Soft-Sphere-Potential
SR	Short-Range
SWZGL	Zustandsgleichung für Kohlendioxid von Span und Wagner [236]
TAP	temperaturabhängiges Potential
TFH	Taylorreihenentwicklung von Feynman und Hibbs
TT	Tang−Toennies-Dämpfungsfunktion
TZGL	Zustandsgleichung für Argon von Tegeler *et al.* [250]
VZGL	Virialzustandsgleichung
WLS	Weighted Least Squares Regression bzw. gewichtete lineare Regression

ZGL	Zustandsgleichung
0	thermodynamischer Standardzustand
0	Entwicklungspunkt einer Taylorreihenentwicklung
2B	Paarwechselwirkungen
3B	nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen
3B/C	nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen von Cencek *et al.* [39]
3B/Mod	modifiziertes nichtadditives Dreikörperpotential für Stickstoff
$'$	Siedegröße
$''$	Taugröße
*	dimensionslose Größe
$\tilde{}$	Größe berechnet nach Gleichungen aus der Literatur

Naturkonstanten

Größe	Symbol	Zahlenwert [256]
Bohrscher Radius	a_0	$5{,}29177210903(80)\times10^{-11}$ m
Hartree-Energie	E_h	$4{,}3597447222071(85)\times10^{-18}$ J
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6{,}62607015\times10^{-34}$ J s
Boltzmann-Konstante	k_B	$1{,}380649\times10^{-23}$ J K^{-1}
Avogadro-Konstante	N_A	$6{,}02214076\times10^{23}$ mol^{-1}
elektrische Feldkonstante	ε_0	$8{,}8541878128(13)\times10^{-12}$ F m^{-1}

Mathematische Symbole und Operatoren

Symbol	Bedeutung/Operation
erf	Fehlerfunktion
erfc	komplementäre Fehlerfunktion
exp	exponentiell
grad	Gradient
e	Exponentialfunktion
f	Lagrange-Polynom
i	imaginäre Einheit
$\mathscr{L}_A(X)$	Laplace-Transformierte von X bezüglich der Größe A
$\mathcal{P}$	Legendre-Polynom
$\mathcal{P}$	Pochhammer-Polynom
$\mathfrak{P}$	Permutationsoperator
s	Parameter der Laplace-Transformation
Γ	Gamma-Funktion
δ	Dirac-Delta-Funktion
∂	partielles Differential
Θ	Heaviside-Funktion
$\psi_{i,ab}$	Operator der Wolf-Summation
∇	Nabla-Operator
$\langle A \rangle$	Mittelwert der Größe A
$\bar{x}$	gemittelter beliebiger Parameter
$\mathscr{O}(N)$	Größenordnung von N
T	transponiert
$\times$	Kreuzprodukt, einfaches Produkt
$\cdot$	Skalarprodukt
$\lvert\boldsymbol{x}\rvert$	Betrag des beliebigen Vektors $\boldsymbol{x}$
$\lvert$	Auswertung an der Stelle
$\parallel$	parallel
$\perp$	senkrecht

1 Einleitung

Die möglichst genaue Kenntnis thermodynamischer Eigenschaften von Fluiden ist in den unterschiedlichsten technischen Anwendungen in der Energie-, Verfahrens- und Umwelttechnik von zentraler Bedeutung. Ebenso sind thermodynamische Eigenschaften von Fluiden in wissenschaftlichen Anwendungen von großem Interesse. Beispielsweise werden sehr genaue Messwerte der Dichte und Schallgeschwindigkeit über weite Temperatur- und Druckbereiche benötigt, um Zustandsgleichungen für reine Fluide und Gemische zu entwickeln. Daher bildet die Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften von Fluiden ein großes Forschungsgebiet in der technischen Thermodynamik.

Thermodynamische Eigenschaften von Fluiden können entweder in Experimenten gemessen oder mit molekulardynamischen Simulationen (MD) bzw. Monte-Carlo-Simulationen (MC) theoretisch berechnet werden. In dieser Arbeit wird die Monte-Carlo-Simulation eingesetzt und weiterentwickelt, um thermodynamische Eigenschaften von reinen Fluiden im einphasigen Zustandsgebiet und im Verdampfungsgleichgewicht zu berechnen. In molekularen Simulationen werden die intermolekularen Wechselwirkungen durch Potentialfunktionen bzw. Potentialenergiehyperflächen beschrieben, die die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen als Funktion des Abstandes und der Orientierung der Moleküle zueinander darstellen.

Häufig werden Modellpotentiale wie das Lennard-Jones-, das Soft-Sphere- oder das Mie-Potential verwendet, um die zwischenmolekularen Wechselwirkungen auch von komplexen Molekülen effektiv zu modellieren. Jedoch können diese einfachen Modellpotentiale das reale Stoffverhalten über weite Temperatur- und Druckbereiche nicht genau beschreiben. Eine wesentlich genauere Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ermöglichen *ab initio*-Potentiale, die auf quantenchemischen Rechnungen der Wechselwirkungsenergien basieren. *Ab initio*-Potentiale besitzen einen komplexeren funktionalen Aufbau als Modellpotentiale. Da ihr Einsatz in molekularen Simulationen zu sehr langen Rechenzeiten führt, wurden sie bisher kaum verwendet. Meistens werden nur die Paarwechselwirkungen zwischen den Molekülen berechnet. Das makroskopische Stoffverhalten lässt sich allerdings nur sehr genau beschreiben, wenn zusätzlich auch nichtadditive Dreikörper- und Mehrkörperwechselwirkungen berücksichtigt werden. Da ihre Berechnung mit einer signifikanten Erhöhung des Rechenaufwandes verbunden ist, werden auch sie in molekularen Simulationen bisher nur selten berücksichtigt.

Unter den Fluiden nehmen die Edelgase einen besonderen Platz ein. Bedingt durch das inerte Verhalten lassen sich Edelgase in Experimenten gut handhaben. Aufgrund der

sphärisch-symmetrischen Molekülstruktur können exakte Theorien der statistischen Mechanik zusammen mit genauen Modellen für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen angewendet werden, um ihre thermodynamischen Eigenschaften zu berechnen. Edelgase wurden daher sowohl experimentell als auch theoretisch häufig untersucht. Daher eigenen sie sich sehr gut, um neue Simulationsverfahren zu validieren und die Vorhersagekraft von Modellen für zwischenmolekulare Kräfte zu untersuchen.

Ein Pionier in der Entwicklung von *ab initio*-Potentialen, basierend auf quantenchemischen Rechnungen und deren Anwendung für Edelgase und einfache molekulare Fluide in molekularen Simulationen, war in den 1990er Jahren die Arbeitsgruppe von Huber an der Universität Basel. Eggenberger *et al.* [57] entwickelten basierend auf quantenchemischen Rechnungen der Wechselwirkungsenergie mit der Møller−Plesset-Störungstheorie vierter Ordnung (MP4) ein *ab initio*-Paarpotential für Neon. Damit berechnete zweite Virialkoeffizienten stimmen qualitativ mit experimentellen Daten überein. Mit MD-Simulationen im mikrokanonischen Ensemble berechnete Transportgrößen, thermodynamische und strukturelle Eigenschaften stimmen innerhalb von 10% mit experimentellen Daten überein [58–61]. In einer weiteren Arbeit wurde von Eggenberger *et al.* [62] ein verbessertes *ab initio*-Paarpotential für Neon entwickelt und in MD-Simulationen im Flüssigkeitsgebiet und im überkritischen Gebiet verwendet [63]. Während die Übereinstimmung berechneter Zustandsgrößen mit experimentellen Daten im überkritischen Gebiet um bis zu 50% verbessert wurde und innerhalb von 5% liegt, traten im Flüssigkeitsgebiet trotz einer Verbesserung um bis zu 12% gegenüber dem ursprünglichen *ab initio*-Paarpotential Abweichungen von bis zu 46% von experimentellen Daten auf. Sie kamen zu dem Schluss, dass eine weitere Verbesserung der Ergebnisse im Flüssigkeitsgebiet durch die Berücksichtigung von Mehrkörperwechselwirkungen und Quanteneffekten erzielt werden könne. Von Solca *et al.* [235] wurden mit diesem Modell durch MD-Simulationen Schmelztemperaturen von Neon berechnet. Die Ergebnisse zeigen mit Abweichungen von weniger als 0,6% bis 3,3 GPa eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Ermakova *et al.* [67] entwickelten 1998 ebenfalls auf Grundlage der MP4-Störungstheorie ein nichtadditives Dreikörperpotential für Neon. Dies wurde von Kirchner *et al.* [122] zusammen mit den zuvor entwickelten Paarpotentialen genutzt, um thermodynamische Eigenschaften von Neon zu berechnen. Die Ergebnisse zeigten, dass die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen im Bereich hoher Dichten mehrere Prozent zu diesen beitragen. Mit diesen Potentialmodellen wurden auch Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts durchgeführt. Vogt *et al.* [269] führten Monte-Carlo-Simulationen im Gibbs-Ensemble (GEMC) unter Berücksichtigung der Wigner−Kirkwood-Korrektur für Quanteneffekte durch. Ihre Ergebnisse für den Dampfdruck stimmen mit Abweichungen von bis zu 90% nur qualitativ mit experimentellen Daten überein. Vergleichbare Ergebnisse für das Verdampfungs-

gleichgewicht wurden von Venkatraj *et al.* [263] mit einem zuvor von ihnen entwickelten *ab initio*-Paarpotential [262] sowie mit einem *ab initio*-Paarpotential von Cybulski und Toczyłowski [46] erzielt.

Huber und Mitarbeiter untersuchten auch Argon, das zu den am besten untersuchten Fluiden hinsichtlich der thermodynamischen Eigenschaften zählt. Mit dem *ab initio*-Paarpotential von Woon [280] führten Ermakova *et al.* [66] MD-Simulationen durch, um thermodynamische Zustandsgrößen und Transportkoeffizienten zu berechnen. Solca *et al.* [234] berechneten die Schmelzdruckkurve. Wie für Neon zeigen die berechneten Schmelztemperaturen von Argon eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts von Argon im Gibbs-Ensemble von Vogt *et al.* [269] zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Anta *et al.* [12] kombinierten ein empirisches Paarpotential [16] mit dem nichtadditiven Axilrod−Teller−Muto-Dreikörperpotential [14, 185], um das Verdampfungsgleichgewicht im Gibbs-Ensemble zu simulieren. Insgesamt zeigten auch diese Studien, dass bei der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Argon nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte in semi-klassischen Simulationen berücksichtigt werden müssen. Weitere Simulationen der thermodynamischen Eigenschaften von Argon unter Verwendung von genauen empirischen Potentialen oder *ab initio*-Potentialen wurden von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt. Bukowski und Szalewicz [27] untersuchten mit MC-Simulationen sowohl das Verdampfungsgleichgewicht als auch die thermodynamischen Eigenschaften von Argon im einphasigen Gebiet. Leonhard und Deiters [138] führten ähnliche Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts durch. Beide Arbeitsgruppen betonten den positiven Einfluss nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen auf die Ergebnisse. Nasrabad *et al.* [186–188] simulierten neben Argon und Neon auch das Verdampfungsgleichgewicht von Krypton unter Verwendung von *ab initio*-Paarpotentialen und des ATM-Potentials für nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen. Weitere Studien für Edelgase wurden von Malijevský und Malijevský [156], Pahl *et al.* [199] und Sadus und Mitarbeitern [158, 159, 265–267, 272, 273] durchgeführt.

Marcelli und Sadus beobachteten, dass das Verhältnis der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen zu den Paarwechselwirkungen linear mit steigender Dichte zunimmt. Basierend auf dieser Beobachtung formulierten sie einen dichteabhängigen Korrekturterm für das Paarpotential [159], mit dem die explizite Berechnung eines nichtadditiven Dreikörperpotentials vermieden wird. Die Ergebnisse für das Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Wang und Sadus [273] zeigen, dass die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen auch hier einen wesentlichen Beitrag leisten. Sie erweiterten den linearen Ansatz von Marcelli und Sadus um einen quadratischen Term zur genaueren Beschreibung der Eigenschaften der festen Phase. Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts von Argon und Krypton

mit dem dichteabhängigen Korrekturterm für nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen von Vlasiuk *et al.* [266,267] lieferten Ergebnisse, die mit den derzeit genauesten Zustandsgleichungen (ZGL) für beide Edelgase qualitativ übereinstimmen. Die Abweichungen des Dampfdrucks betragen für beide Fluide 15% bis 45% von den ZGL. Für Argon weicht die Siededichte zwischen 1% in der Nähe der Tripelpunkttemperatur und 14% in der Nähe des kritischen Punktes von der ZGL ab. Die Taudichte zeigt Abweichungen bis 50% von der ZGL. Im Fall von Krypton stimmt die Siededichte zwischen 1% in der Nähe der Tripelpunktstemperatur und 26% in der Nähe des kritischen Punktes mit der ZGL überein. Die Übereinstimmung der Taudichte liegt zwischen 11% und 54%.

Kürzlich wurden von Deiters und Sadus [48,50,51] vereinfachte *ab initio*-Paarpotentiale für Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon vorgestellt, die gegenüber den sehr genauen *ab initio*-Paarpotentialen der Arbeitsgruppe von Vogel [23, 24, 106, 107, 111, 117, 119, 268] funktional vereinfacht wurden, um die Rechengeschwindigkeit zu erhöhen. Mit diesen vereinfachten Paarpotentialen wurden in Kombination mit dem dichteabhängigen Korrekturterm für nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts von Helium, Argon, Krypton und Xenon durchgeführt. Anschließend führten Deiters und Sadus auch Simulationen zur Bestimmung des Tripelpunktes von Neon, Argon, Krypton und Xenon durch [52], in denen nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen mit dem ATM-Dreikörperpotential beschrieben und Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs semi-klassisch berücksichtigt wurden. Beide Beiträge verbessern die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Zustandsgleichungen erheblich. Mit den vereinfachten Paarpotentialen werden die Simulationen jedoch nur um ca. 20% beschleunigt [49]. Sie bieten in Anbetracht der geringeren Genauigkeit aber keinen Vorteil gegenüber hochpräzisen *ab initio*-Paarpotentialen, insbesondere wenn auch nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen berücksichtigt werden.

Alle Untersuchungen zeigen, dass nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen sowohl im einphasigen Gebiet als auch im Verdampfungsgleichgewicht erhebliche Beiträge zu den thermodynamischen Eigenschaften liefern. Die Ergebnisse blieben jedoch häufig qualitativ und erreichten nicht das hohe Genauigkeitsniveau experimenteller Daten. Die Gründe dafür liegen meistens in zu kurzen Simulationen, zu kleinen simulierten Systemen und insbesondere zu stark vereinfachten oder ungenauen Potentialmodellen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Monte-Carlo-Simulationsmethodik zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Fluiden sowohl im einphasigen Gebiet als auch für das Verdampfungsgleichgewicht weiterzuentwickeln, um damit Daten für thermodynamische Zustandsgrößen der Edelgase Krypton und Argon sowie der molekularen Fluide Stickstoff und Kohlendioxid zu generieren, die nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit den genauesten experimentellen Daten und Zustandsgleichungen über weite Berei-

che des fluiden Zustandsgebietes übereinstimmen. Zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen werden daher in dieser Arbeit die genausten derzeit verfügbaren *ab initio*-Potentiale für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen verwendet.

Für die Bestimmung von thermodynamischen Zustandsgrößen sind in der statistischen Mechanik acht grundlegende Ensembles verfügbar, die sich hinsichtlich des thermodynamischen Potentials, der vorgegebenen drei unabhängigen Variablen und ihrer thermischen, mechanischen und stofflichen Interaktion mit einem sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Reservoir unterscheiden [93]. Gleichungen für die Berechnung von thermodynamischen Zustandsgrößen in diesen Ensembles können systematisch mit einer von Lustig vorgeschlagenen Methode hergeleitet werden [152]. Durch die Darstellung von partiellen Ableitungen des thermodynamischen Potentials durch Phasenraumfunktionen können Ausdrücke für Zustandsgrößen systematisch erarbeitet werden. Diese Methode wurde bisher nur von Lustig selbst auf das mikrokanonische und das kanonische Ensemble angewendet. Für die anderen sechs grundlegenden Ensembles liegen in der Literatur nur vereinzelt Gleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen vor.

In dieser Arbeit werden zuerst mit der Methode von Lustig Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen und Ableitungen des thermodynamischen Potentials in den anderen sechs grundlegenden Ensembles systematisch hergeleitet. Die Herleitung wird zusammen mit den Grundlagen der Ensembletheorie der statistischen Mechanik in Kapitel 2 vorgestellt. In Kapitel 3 werden die Grundlagen zwischenmolekularer Wechselwirkungen, die verwendeten *ab initio*-Potentiale für Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid und ihre Berechnung in den Monte-Carlo-Simulationen erläutert. Anschließend wird in Kapitel 4 der Metropolis-Algorithmus für Monte-Carlo-Simulationen in den acht Ensembles vorgestellt und die Analyse der Simulationsergebnisse erläutert. Zur Validierung der in Kapitel 2 hergeleiteten Gleichungen wurden Monte-Carlo-Simulationen für das Lennard-Jones-Modellfluid in den sechs Ensembles durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden in Kapitel 5 diskutiert. Kapitel 6 befasst sich mit der Analyse und Bewertung der Simulationsergebnisse für Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid. Eine Weiterentwickelung der NpT + Testteilchenmethode zur Simulation von Verdampfungsgleichgewichten und Ergebnisse für das Verdampfungsgleichgewicht von Krypton und Argon werden in Kapitel 7 präsentiert. Die Arbeit schließt in Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung.

2 Grundlagen der statistischen Mechanik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der statistischen Mechanik beschrieben, soweit sie für die Bestimmung thermodynamischer Zustandsgrößen in Monte-Carlo-Simulationen benötigt werden. Es werden die acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik vorgestellt, in denen thermodynamische Zustandsgrößen berechnet werden können, und ihre Verknüpfung untereinander erläutert. Anschließend werden für sechs der acht Ensembles Gleichungen zur Berechnung beliebiger makroskopischer thermodynamischer Eigenschaften mit der Methode von Lustig systematisch hergeleitet.

2.1 Die Ensembletheorie

Der makroskopische Zustand eines Systems wird durch die Festlegung einiger weniger makroskopischer Zustandsgrößen, wie Temperatur, Druck, Volumen oder Energie, definiert [264]. Auf mikroskopischer Ebene ändern sich dagegen aufgrund der Bewegungen der einzelnen Teilchen die Momentanwerte der Zustandsgrößen, wie z. B. der Temperatur $\mathscr{T}$ oder des Drucks $\mathscr{P}$, unentwegt. Der makroskopische messbare Wert einer beliebigen Zustandsgröße A_{obs} ist der zeitliche Mittelwert der Momentanwerte [7]. Er wird als Grenzwert für sehr lange Zeiten

$$A_{\mathrm{obs}} = \langle \mathscr{A}(t) \rangle = \lim_{t_{\mathrm{obs}} \to \infty} \frac{1}{t_{\mathrm{obs}}} \int_0^{t_{\mathrm{obs}}} \mathscr{A}(t)\, \mathrm{d}t \tag{2.1}$$

definiert, wobei die spitzen Klammern die zeitliche Mittelwertbildung kennzeichnen. Die Differenz zwischen Momentan- und Mittelwert

$$\Delta\mathscr{A}(t) = \mathscr{A}(t) - \langle \mathscr{A}(t) \rangle \tag{2.2}$$

wird als Fluktuation bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Zustandsgröße wird in Abb. 2.1 veranschaulicht.

Der mikroskopische Zustand eines Systems von N kugelförmigen Teilchen wird durch die $3N$ Orts- und $3N$ Impulskomponenten beschrieben. Diese $6N$ Komponenten werden üblicherweise in einem Vektor, dem Phasenraumvektor $\mathbf{\Gamma}(t)$, zusammengefasst [264]. Der

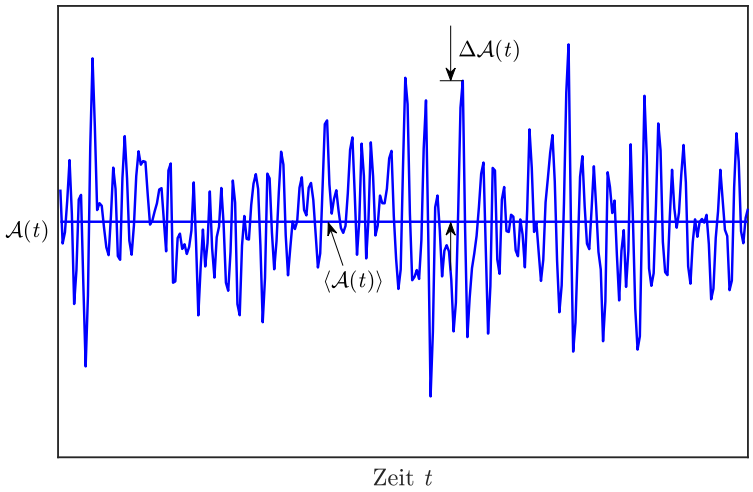


Abb. 2.1: Zeitlicher Verlauf einer mikroskopischen Größe $\mathscr{A}(t)$ und ihr zeitlicher Mittelwert $\langle A(t)\rangle$.

von ihm aufgespannte $6N$-dimensionale Raum wird in der statistischen Mechanik Phasenraum genannt [101, 264]. Die zeitliche Bewegung des Phasenraumvektors durch den Phasenraum wird als Trajektorie bezeichnet. Dabei ist es dem System im Allgemeinen nicht möglich, den gesamten Phasenraum zu durchlaufen. Wird beispielsweise ein konservatives System betrachtet, in dem als makroskopische Zustandsgrößen die Teilchenzahl N und das Volumen V konstant vorgegeben sind, so entspricht die Energie

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{m_i} + U(\boldsymbol{r}_i) = \mathscr{H} \tag{2.3}$$

der Summe aus kinetischer und potentieller Energie der Hamilton-Funktion $\mathscr{H}$. Aufgrund der Energieerhaltung sind nicht alle Punkte des Phasenraums erreichbar. Es können zu jedem Zeitpunkt nur solche Konfigurationen aus $3N$ Orts- und $3N$ Impulskomponenten eingenommen werden, deren momentane Energie $\mathscr{E}$ genau der vorgegebenen Energie E entspricht. Durch diese Restriktion liegen alle Mikrozustände desselben Makrozustandes auf einer $6N$-dimensionalen Hyperfläche mit der Hyperflächengleichung $\mathscr{H}(\boldsymbol{\Gamma}(t)) = E$.

Die Gesamtheit alle Mikrozustände bzw. Phasenraumpunkte, die denselben Makrozustand repräsentieren, wird als Gesamtheit oder Ensemble bezeichnet [230,264]. Die Mikrozustände treten dabei im Allgemeinen in unterschiedlicher Häufigkeit entsprechend einer Wahrscheinlichkeitsdichte auf. Weil der Gesamtimpuls durch die Gesamtenergie des endlichen Systems begrenzt ist, kommen z. B. sehr starke Impulse einzelner Teilchen seltener vor als mittlere Impulse aller Teilchen.

Für den weiteren Verlauf ist der Satz von Liouville wichtig. Dieser besagt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte eine Erhaltungsgröße ist und sich entlang einer Trajektorie im Phasenraum nicht ändert [115,230], da für ein konservatives, im Hamilton-Formalismus formuliertes System gezeigt werden kann, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte die Eigenschaften eines inkompressiblen Fluids erfüllt [22, 115]. Somit bleibt auch die Anzahl an möglichen Mikrozuständen über der Zeit konstant. Im Zusammenhang mit dem Phasenraum und der Wahrscheinlichkeitsdichte wird in der Literatur häufig von der Ergodenhypothese gesprochen, die 1887 von Ludwig Boltzmann als grundlegendes Postulat der statistischen Mechanik formuliert wurde [22]. Wenn sich die Wahrscheinlichkeitsdichte und damit die Verteilung von Systemen im Phasenraum nicht ändere, so durchlaufe die Trajektorie von $\mathbf{\Gamma}(t)$ jeden Punkt auf der Hyperfläche $\mathscr{H} = E$. Diese Aussage hat sich allerdings als nicht haltbar herausgestellt. Beispielhaft sei ein System aus wenigen Teilchen gegeben, wie in Abb. 2.2 dargestellt, in dem diese Teilchen sich parallel zueinander bewegen und an den Wänden immer ideal in einem Winkel von 180° reflektiert werden, sodass diese niemals miteinander zusammenstoßen und andere energetisch mögliche Punkte des Phasenraums durchlaufen werden. Von Paul und Tatjana Ehrenfest wurde die ursprüngliche Ergodenhypothese deshalb 1911 zur Quasiergodenhypothese umformuliert. Demnach kommt die Trajektorie des Systems jedem Punkt auf der Hyperfläche $\mathscr{H} = E$ in endlicher Zeit beliebig nahe, muss aber nicht jeden Punkt exakt durchlaufen [22].

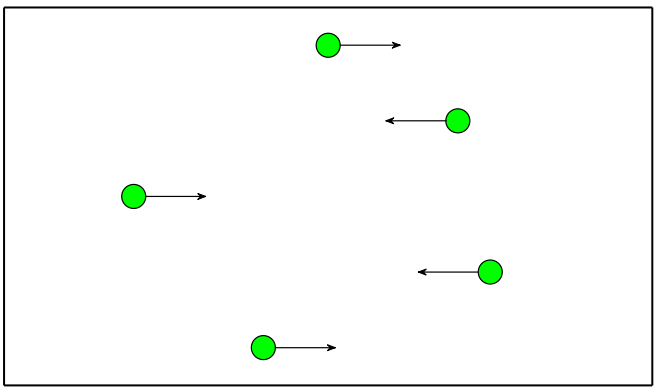


Abb. 2.2: Nichtergodisches System als Widerspruch zur Ergodenhypothese.

Die Quasiergodenhypothese liefert eine entscheidende Aussage für die statistische Mechanik. Demnach können makroskopische Eigenschaften entweder als zeitlicher Mittelwert über die Trajektorie des Systems im Phasenraum oder als Mittelwert über alle möglichen Mikrozustände des entsprechenden statistischen Ensembles berechnet werden [264]. Für eine beliebige makroskopische Größe gilt demnach

$$A_{\text{obs}} = \langle \mathscr{A}(t) \rangle = \langle A \rangle_{\text{ens}}. \tag{2.4}$$

In molekulardynamischen Simulationen, in denen die Trajektorie des Systems im Phasenraum durch numerisches Lösen der Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik für die Teilchen des Systems simuliert wird, werden makroskopische Größen als Zeitmittelwerte berechnet. Im Gegensatz dazu werden in einer Monte-Carlo-Simulation die Systeme eines statistischen Ensembles gemäß der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung des Ensembles durch einen stochastischen Prozess erzeugt und makroskopische Größen als Ensemblemittelwerte berechnet.

Zwei wichtige Größen sind in diesem Zusammenhang das Phasenraumvolumen und die Phasenraumdichte. Das Phasenraumvolumen Ω, hier am Beispiel eines Systems, in dem die Teilchenzahl N, das Volumen V und die Energie E als unabhängige Variablen vorgegeben sind, ist als Integral über den Phasenraum

$$\Omega(N,V,E) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int \Theta[E-\mathscr{H}(\mathbf{\Gamma})]\mathrm{d}\mathbf{\Gamma} \tag{2.5}$$

definiert [152]. Es ist das von der Hyperfläche $\mathscr{H} = E$ eingeschlossene $6N$-dimensionale Volumen. Die Heaviside-Funktion Θ im Integranden sorgt dafür, dass nur diejenigen Zustände aufsummiert werden, deren Energie gleich oder kleiner der vorgegebenen Energie ist. Der Faktor $1/N!$ berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen in Fluiden, da im Gegensatz zu Festkörpern jedem Teilchen keine feste Gitterposition und Beziehung zu benachbarten Teilchen zugeordnet werden kann und sich deshalb die Anzahl an möglichen Teilchenkonfigurationen verringert. Der Faktor $1/h^{3N}$ gewährleistet, dass das Phasenraumvolumen dimensionslos ist. Die Wahl des Planckschen Wirkungsquantums h für die Normierung stellt außerdem einen konsistenten Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung des Systems sicher. Die Phasenraumdichte

$$\omega(N,V,E) = \frac{\partial\,\Omega(N,V,E)}{\partial E} = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int \delta[E-\mathscr{H}(\mathbf{\Gamma})]\mathrm{d}\mathbf{\Gamma} \tag{2.6}$$

ist die partielle Ableitung des Phasenraumvolumens nach der Energie. Die Dirac-δ-Funktion im Integranden berücksichtigt im Gegensatz zur Heaviside-Funktion nur Zustände, deren Gesamtenergie gleich der vorgegebenen Energie ist, d. h. es werden nur Zustände gezählt, die auf der Hyperfläche $\mathscr{H} = E$ liegen. Die Kopplung zwischen den mikroskopischen und makroskopischen Größen eines Ensembles wird allgemein durch die Beziehung

$$\Psi_{\mathrm{ens}} = -k_{\mathrm{B}} \ln\, \Omega_{\mathrm{ens}} \tag{2.7}$$

hergestellt [7], die das thermodynamische Potential Ψ_{ens} mit dem Phasenraumvolumen Ω_{ens} mit Hilfe der Boltzmann-Konstanten $k_{\mathrm{B}} = 1{,}380649\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$ [256] als Proportionalitätskonstante verknüpft [7, 22].

Im mikrokanonischen Ensemble mit den unabhängigen Variablen N, V und E gilt [206]

$$S(N,V,E) \stackrel{\Omega}{=} k_\mathrm{B} \ln \Omega(N,V,E). \tag{2.8}$$

Je mehr mikroskopische Zustände von einem System eingenommen werden können, desto größer ist das Phasenraumvolumen und damit auch die Entropie S. In der Literatur vertreten andere Autoren [143,181,226] die Ansicht, dass die Entropie durch die Beziehung

$$S(N,V,E) \stackrel{\omega}{=} k_\mathrm{B} \ln \omega(N,V,E) \tag{2.9}$$

nicht über das Phasenraumvolumen, sondern über die Phasenraumdichte definiert werden sollte. Auf diese Kontroverse wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. Die Funktion $S = S(N,V,E)$ enthält alle thermodynamischen Informationen über ein System. Die thermodynamischen Zustandsgrößen können, unabhängig von der gewählten Definition der Entropie, im Fall des mikrokanonischen Ensembles durch partielle Ableitungen der Entropie nach der Energie, dem Volumen und der Teilchenzahl

$$\mathcal{S}_{mno} = \frac{\partial^{m+n+o}(S/k_\mathrm{B})}{\partial E^m \partial V^n \partial N^o} \tag{2.10}$$

vollständig beschrieben werden [152], wobei die Indizes m, n und o den Grad der Ableitung angeben.

2.2 Die acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik

Zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen stehen in der statistischen Mechanik acht grundlegende Ensembles zur Verfügung. Jedes Ensemble wird durch drei unabhängigen Variablen, ein thermodynamisches Potential und eine Wahrscheinlichkeitsdichte für die Häufigkeit der Mikrozustände charakterisiert.

Das mikrokanonische (NVE), das kanonische (NVT) und das großkanonische (μVT) Ensemble wurden bereits 1902 von Gibbs eingeführt [88]. Dabei bezeichnet N die Teilchenzahl, V das Volumen, E die Energie, T die Temperatur und μ das chemische Potential des Systems. Guggenheim erweiterte die Ensembletheorie 1939 um das isotherm-isobare (NpT) Ensemble und das generalisierte (μpT) Ensemble [97], in denen der Druck p statt des Volumens vorgegeben wird. Byers Brown schlug 1958 das isenthalp-isobare (NpH) Ensemble mit der Enthalpie H als unabhängige Variable vor [28]. Mit dem groß-isochor-adiabaten (μVL) Ensemble, das 1981 von Ray *et al.* [213] eingeführt wurde, und dem 1990

vorgestellten groß-isobar-adiabaten (μpR) Ensemble von Ray und Graben [219] liegen acht grundlegende Ensembles vor. Die Größe $L = E - \mu N$ wurde ursprünglich von Hill eingeführt [112] und wird daher Hill-Funktion genannt. Die Größe R wurde von Ray *et al.* als Ray-Funktion bezeichnet [219]. Die wechselseitigen Beziehungen der Ensembles untereinander wurden 1993 von Graben und Ray [93] beschrieben.

Alle Ensembles interagieren auf unterschiedliche Weise mit ihrer Umgebung und können dementsprechend unterschieden werden. Eine Übersicht über die acht grundlegenden Ensembles und ihre Interaktion mit einem im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Reservoir ist in Abb. 2.3 dargestellt. Es gibt drei Mechanismen, die die Einstellung des thermischen, mechanischen und stofflichen Gleichgewichts zwischen dem System und dem Reservoir bewirken. Zur Einstellung der Temperatur in den isothermen Ensembles wird zwischen dem System und dem Reservoir Wärme durch eine diatherme Wand übertragen, während das System in adiabaten Ensembles durch eine adiabate Wand vom Reservoir getrennt ist. Die Einstellung des mechanischen Gleichgewichts wird vom Druck bestimmt, der in den vier isobaren Ensembles vorgegeben wird, wie in Abb. 2.3 durch einen beweglichen Kolben dargestellt, um eine isobare Variation des Volumens zu ermöglichen, während das Volumen in den isochoren Ensembles konstant ist und der Druck fluktuiert. Zur Einstellung des stofflichen Gleichgewichts variiert bei den μVT-, μVL-, μpR- und μpT-Ensembles, die offene Systeme repräsentieren, die Teilchenzahl (permeable bzw. poröse Wand), während die anderen vier Ensembles geschlossene Systeme beschreiben.

Den Ausgangspunkt für die Verknüpfung der thermodynamischen Potentiale der acht Ensembles und ihren Fundamentalformen miteinander bildet die Eulergleichung [180]

$$E = TS - pV + \mu N. \tag{2.11}$$

Für das NVE-Ensemble lautet das totale Differential der Funktion $E(S, V, N)$

$$\mathrm{d}E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \mathrm{d}N. \tag{2.12}$$

Aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse folgt die Gibbssche Fundamentalform [93]

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N. \tag{2.13}$$

Der Koeffizientenvergleich von Gl. (2.12) und Gl. (2.13) liefert

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \tag{2.14}$$

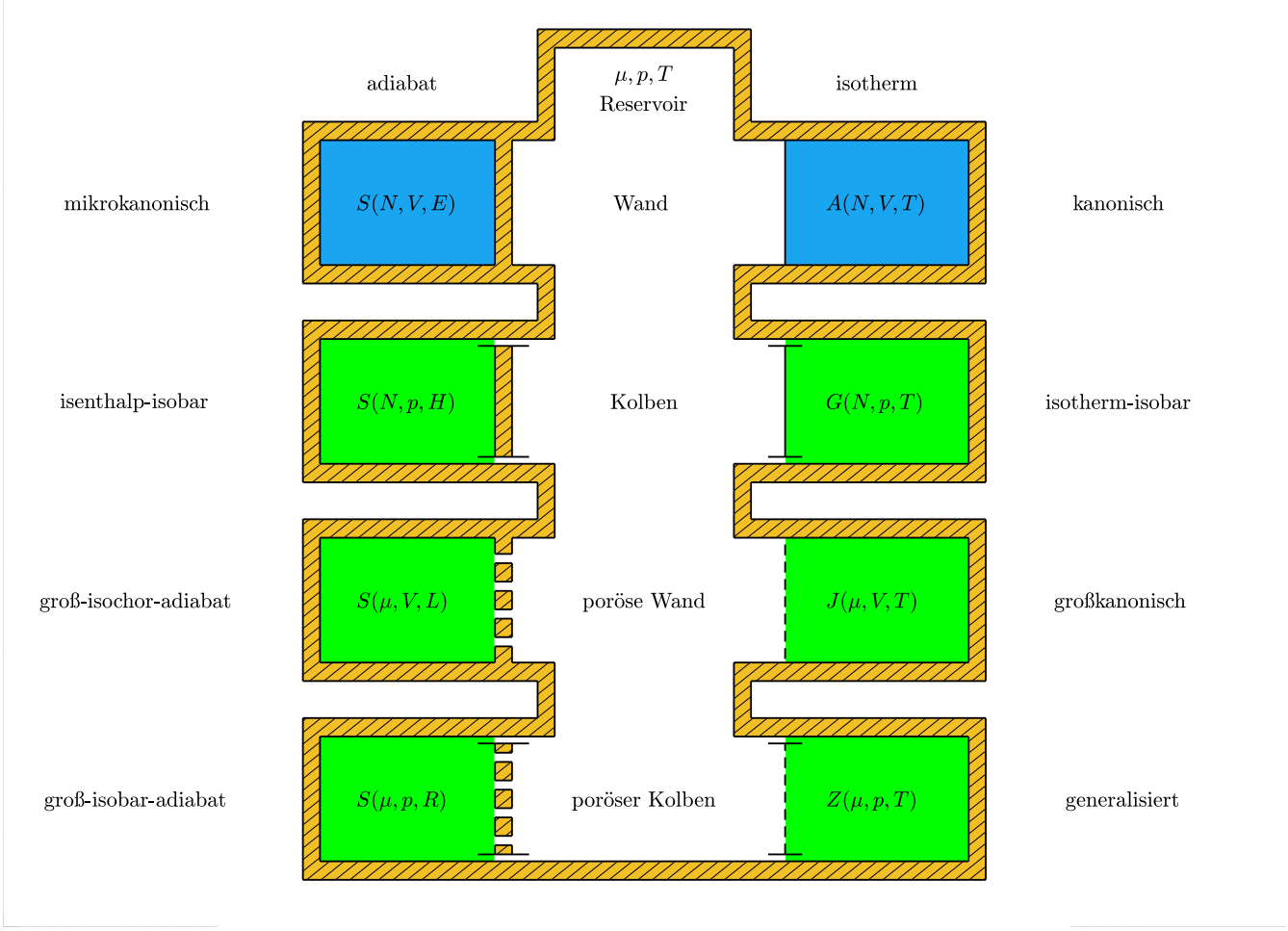


Abb. 2.3: Übersicht über die acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik und ihre Interaktion mit einem im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Reservoir [93]. In Blau sind die Ensembles dargestellt, für die von Lustig eine Methode zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften entwickelt wurde [146–152]. In Grün sind die Ensembles gekennzeichnet, für die in dieser Arbeit unter Anwendung dieser Methode Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen hergeleitet werden.

Durch Umstellung der Eulergleichung können die thermodynamischen Potentiale für alle acht Ensembles gefunden und Ausdrücke für thermodynamische Zustandsgrößen als Ableitungen des Potentials durch Koeffizientenvergleich bestimmt werden. Die Definitionen für die acht thermodynamischen Potentiale sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Aus Gründen der Übersicht werden in dieser Arbeit die Gleichungen für Einstoffsysteme formuliert. Die Erweiterung auf Mehrstoffsysteme kann durch Ersetzen des Terms μN durch $\sum \mu_i N_i$ leicht vollzogen werden.

Die Verknüpfung der thermodynamischen Potentiale der acht Ensembles untereinander erfolgt mit der Legendre-Transformation [93, 180, 226]. Diese Transformation einer Funktion $w(x, y, z)$ bezüglich der Variablen z ist durch

Tab. 2.1: Die thermodynamischen Potentiale der acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik [93].

Innere Energie	$E = TS - pV + \mu N$
Enthalpie	$H = E + pV$
Hill-Funktion	$L = E - \mu N$
Ray-Funktion	$R = E + pV - \mu N$
Helmholtz-Funktion	$A = E - TS$
Gibbs-Funktion	$G = E - TS + pV$
Großkanonisches Potential	$J = E - TS - \mu N$
Generalisierte Nullenergie	$Z = E - TS + pV - \mu N = 0$

$$v(x, y, u) = w(x, y, z) - zu \qquad \text{mit} \qquad u = \left[\frac{\partial w(x, y, z)}{\partial z}\right]_{x,y} \tag{2.15}$$

definiert und transformiert eine Funktion $w(x, y, z)$ ohne Informationsverlust in eine Funktion $v(x, y, u)$ mit den unabhängigen Variablen x, y und u, aus der die ursprüngliche Funktion eindeutig rekonstruierbar ist. Exemplarisch wird das Potential des mikrokanonischen Ensembles, die Entropie $S(N, V, E)$, durch die Legendre-Transformation bezüglich der inneren Energie E

$$\begin{aligned} k_\mathrm{B}^{-1} S(N, V, E) - E \left\{ \frac{\partial \left[k_\mathrm{B}^{-1} S(N, V, E)\right]}{\partial E} \right\}_{N,V} &= k_\mathrm{B}^{-1} S(N, V, E) - E \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \\ &= k_\mathrm{B}^{-1} S(N, V, E) - \beta E \\ &= -\beta A(N, V, T) \end{aligned} \tag{2.16}$$

in das Potential des kanonischen Ensembles, der Helmholtz-Funktion $A(N, V, T)$, transformiert [93], wobei $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$ als Abkürzung eingeführt wird. Die thermodynamischen Potentiale für die anderen isothermen Ensembles ergeben sich, ausgehend vom Potential des mikrokanonischen Ensembles, analog zu [93]

$$-\beta G(N, p, T) = k_\mathrm{B}^{-1} S(N, V, E) - \beta E - \beta pV = k_\mathrm{B}^{-1} S(N, p, H) - \beta H, \tag{2.17}$$

$$-\beta J(\mu, V, T) = k_\mathrm{B}^{-1} S(N, V, E) - \beta E + \beta \mu N = k_\mathrm{B}^{-1} S(\mu, V, L) - \beta L, \tag{2.18}$$

$$-\beta Z(\mu,p,T) = k_\mathrm{B}^{-1} S(N,V,E) - \beta E - \beta pV + \beta\mu N = k_\mathrm{B}^{-1} S(\mu,p,R) - \beta R. \tag{2.19}$$

Bei den vier adiabaten Ensembles ist die Entropie als Funktion der jeweiligen unabhängigen Variablen das thermodynamische Potential. Mit der Gibbsschen Fundamentalform der inneren Energie, Gl. (2.13), und den vollständigen Differentialen der thermodynamischen Potentiale können die Fundamentalformen aller anderen thermodynamischen Potentiale berechnet werden. Beispielsweise folgt für die Helmholtz-Funktion $A = E - TS$ mit

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{2.20}$$

und Gl. (2.13) die Gibbssche Fundamentalform

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N. \tag{2.21}$$

Analog zur Verknüpfung der thermodynamischen Potentiale auf makroskopischer Ebene über die Legendre-Transformation können auf mikroskopischer Ebene die Phasenraumvolumina der Ensembles mit der Laplace-Transformation ineinander überführt werden, wie beispielsweise das Phasenraumvolumen des mikrokanonischen Ensembles in das Phasenraumvolumen des kanonischen Ensembles [226] durch

$$Q(N,V,T) = \mathscr{L}_E\left[\Omega(N,V,E)\right] = \beta \int_0^\infty e^{-\beta E}\Omega(N,V,E)\,\mathrm{d}E. \tag{2.22}$$

Hierin bezeichnet $\mathscr{L}_E$ die Laplace-Transformation bezüglich der Größe E. Die Zusammenhänge für die anderen Ensembles lauten analog [93]

$$Z(N,p,T) = \mathscr{L}_E\left\{\mathscr{L}_{pV}\left[\Omega(N,V,E)\right]\right\} = \mathscr{L}_H\left[\Omega(N,p,H)\right], \tag{2.23}$$

$$\Psi(\mu,V,T) = \mathscr{L}_E\left\{\mathscr{L}_{-\mu N}\left[\Omega(N,V,E)\right]\right\} = \mathscr{L}_L\left[\Omega(\mu,V,L)\right], \tag{2.24}$$

$$\Xi(\mu,p,T) = \mathscr{L}_E\left(\mathscr{L}_{pV}\left\{\mathscr{L}_{-\mu N}\left[\Omega(N,V,E)\right]\right\}\right) = \mathscr{L}_R\left[\Omega(\mu,p,R)\right]. \tag{2.25}$$

Die Beziehungen zwischen den acht grundlegenden Ensembles sowohl über die Legendre-Transformation der thermodynamischen Potentiale als auch über die Laplace-Transformation der zugehörigen Phasenraumvolumina sind in Abb. 2.4 anhand eines mnemonischen Schemas dargestellt.

Auch das μVL- und μpR-Ensemble sind physikalisch realisierbar. Mit der Änderung der Teilchenzahl $\mathrm{d}N$ ist eine Änderung der inneren Energie des Systems um $\mu\mathrm{d}N$ verbunden,

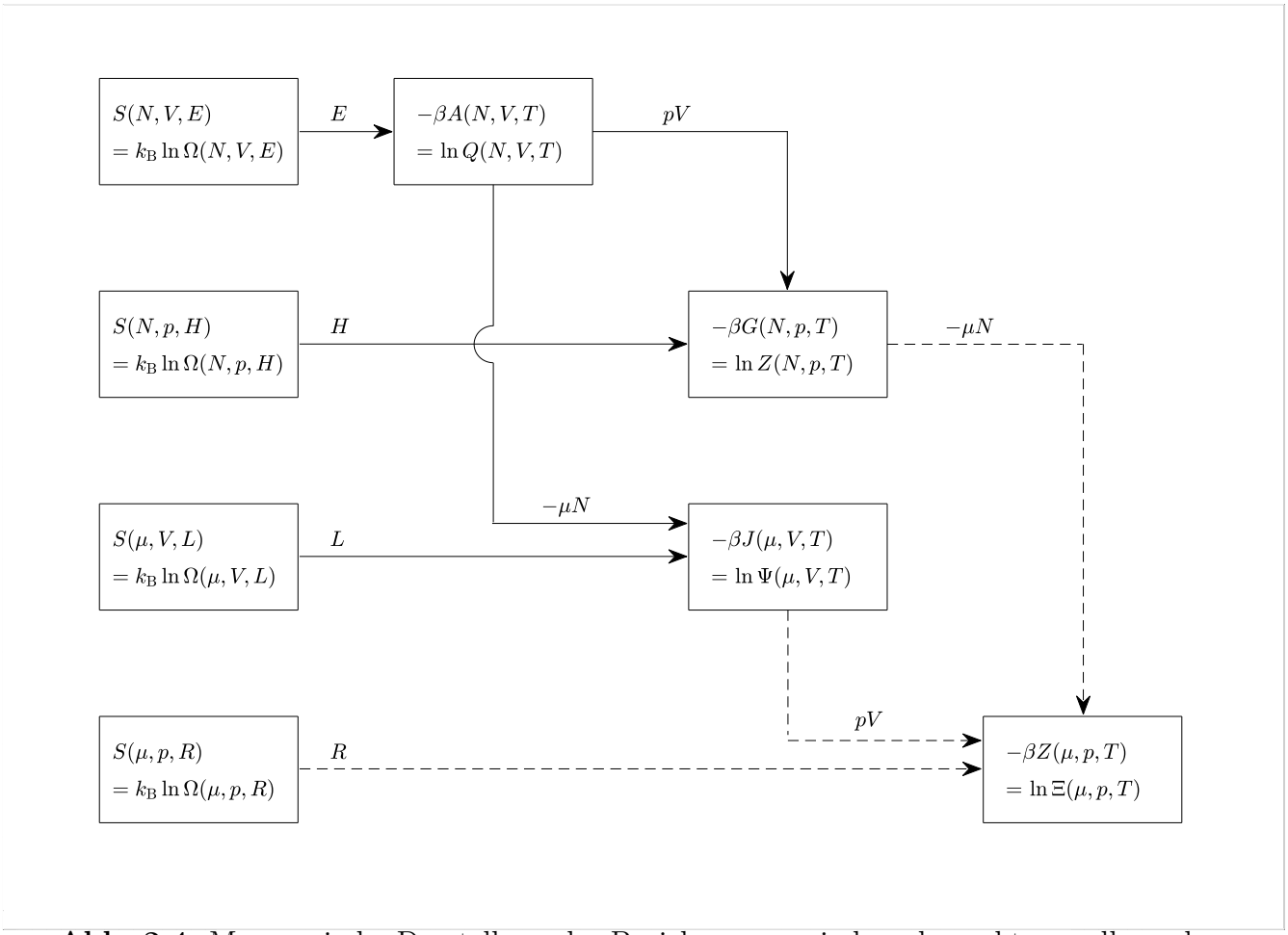


Abb. 2.4: Mnemonische Darstellung der Beziehungen zwischen den acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik durch Legendre- und Laplace-Transformationen nach Graben und Ray [93]. Die Größen über den Pfeilen sind die Größen, bezüglich derer die Legendre- und Laplace-Transformationen durchgeführt werden.

die von Callen [29] als chemische Arbeit bezeichnet wird oder als Konvektion zu- oder abgeführter Energie aufgefasst werden kann [93]. Die beiden offenen adiabaten Ensembles erfüllen das Stabilitätskriterium $\delta S = 0$ im thermodynamischen Gleichgewicht genauso wie die beiden geschlossenen adiabaten Ensembles [93].

Unter den acht grundlegenden Ensembles nimmt das generalisierte (μpT) Ensemble eine besondere Stellung ein. Zum einen ist das thermodynamische Potential $Z = 0$. Zum anderen können nach der Gibbsschen Phasenregel für einen einphasigen reinen Stoff maximal zwei intensive Zustandsgrößen unabhängig voneinander gewählt werden. Daher sind die drei vorgegebenen Variablen im μpT-Ensemble nicht unabhängig voneinander [93,226]. Außerdem ist die Systemgröße durch die Vorgabe von drei intensiven Zustandsgrößen nicht eindeutig festgelegt, sondern variabel. Diese Eigenschaft unterscheidet das generalisierte Ensemble von den anderen sieben grundlegenden Ensembles. Seine Verknüpfung mit ihnen wird in Abb. 2.3 deshalb durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

In der statistischen Mechanik wird üblicherweise das mikrokanonische (NVE) Ensemble als Ausgangspunkt gewählt. Von Pearson *et al.* [206] wurde 1985 die Integration über die Impulse im Ausdruck für das Phasenraumvolumen mit Hilfe der Laplace-Transformation eingeführt. Die Laplace-Transformierte von Gl. (2.5) lautet

$$\mathscr{L}_E(\Omega) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\int \frac{1}{s} \exp\left\{-s\left[\sum \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + U(\boldsymbol{r})\right]\right\} \mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.26}$$

unter der Bedingung, dass die potentielle Energie eine reine Funktion der Ortskoordinaten der Teilchen ist. Dabei bezeichnen $\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ und $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ die Integration über die Gesamtheit der N Impuls- und Ortsvektoren eines Systems. Die Exponentialfunktion im Integranden rührt von der Anwendung des Verschiebungssatzes auf die Heaviside-Funktion her. Die Laplace-Transformierte der Heaviside-Funktion $1/s$ steht vor der Exponentialfunktion. Wenn die Integrandenfunktion nun faktorisiert wird, entsprechen die Integrale über die Impulskomponenten Integralen über Gaußsche Glockenkurven, die analytisch berechnet werden können. Die $3N$-fache Integration über die Impulse ergibt

$$\mathscr{L}_E(\Omega) = \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}}}{N!h^{3N}} \int \frac{1}{s^{\frac{3N}{2}+1}} \exp\left[-sU(\boldsymbol{r})\right] \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{2.27}$$

Die Rücktransformation liefert nach [206] für das Phasenraumvolumen

$$\Omega = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int \left[E - U(\boldsymbol{r})\right]^{3N/2} \Theta\left[E - U(\boldsymbol{r})\right] \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.28}$$

und für die Phasenraumdichte

$$\omega = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \int \left[E - U(\boldsymbol{r})\right]^{3N/2-1} \Theta\left[E - U(\boldsymbol{r})\right] \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{2.29}$$

Basierend auf diesen analytischen Ausdrücken und weiteren Arbeiten von Ray und Mitarbeitern [31, 32, 223] wurde von Lustig eine Methode entwickelt, mit der Gleichungen zur Berechnung beliebiger thermodynamischer Eigenschaften im mikrokanonischen Ensemble systematisch hergeleitet werden können [146–150].

Zentraler Punkt der Methode von Lustig ist die Einführung von Phasenraumfunktionen als Abkürzung für Ableitungen des Phasenraumvolumens nach den unabhängigen Variablen. Im NVE-Ensemble werden die Phasenraumfunktionen durch

$$\Omega_{mn} = \frac{1}{\omega} \frac{\partial^{m+n}\Omega}{\partial E^m \partial V^n}, \qquad m, n = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.30}$$

definiert. Damit können thermodynamische Eigenschaften über die Kopplung zwischen der Entropie und dem Phasenraumvolumen durch Gl. (2.8) direkt durch Phasenraum-

funktionen ausgedrückt werden. Diese Ausdrücke sind in Tab. B.3 und Tab. B.4 aufgeführt. Die Phasenraumfunktionen selbst setzen sich wiederum aus Ensemblemittelwerten von dynamischen Mittelwerten des Systems zusammen. Diese werden durch den Vergleich der analytischen Ausdrücke der Phasenraumfunktionen mit dem allgemeinen Ausdruck für Ensemblemittelwerte gewonnen. Grundsätzlich hängt der dynamische Momentanwert $C(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})$ einer Größe C von den Impulsen und Ortskoordinaten der Partikel ab. In der statistischen Mechanik werden Momentanwerte häufig in einen impuls- und einen ortsabhängigen Anteil gemäß $C(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) = B(\boldsymbol{p})A(\boldsymbol{r})$ faktorisiert. Wenn die potentielle Energie nur von den Partikelkoordinaten abhängt, ist bei konstanter Gesamtenergie die kinetische Energie

$$K(\boldsymbol{r}) = E - U(\boldsymbol{r}) \tag{2.31}$$

eine reine Funktion der Orte [146], sodass $C(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) = A(\boldsymbol{r})$ gesetzt werden kann. Damit ergibt sich aus der allgemeinen Gleichung für Ensemblemittelwerte [152]

$$\langle C(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) \rangle = \frac{\int\int C(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})\, \delta\left[E - U(\boldsymbol{r})\right] \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\int\int \delta\left[E - U(\boldsymbol{r})\right] \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}} \tag{2.32}$$

nach Anwendung der Laplace-Transformationsmethode der Ausdruck

$$\langle A(\boldsymbol{r}) \rangle = \frac{\int A(\boldsymbol{r})\ \left[E - U(\boldsymbol{r})\right]^{3N/2-1} \Theta\left[E - U(\boldsymbol{r})\right]\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\int \left[E - U(\boldsymbol{r})\right]^{3N/2-1} \Theta\left[E - U(\boldsymbol{r})\right]\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}}. \tag{2.33}$$

Durch den Vergleich der Phasenraumfunktionen, Gl. (2.30), die Ableitungen von Gl. (2.28) enthalten, mit Gl. (2.33) erhält man Ausdrücke zur Berechnung der Phasenraumfunktionen aus Ensemblemittelwerten. Diese sind für das NVE-Ensemble aus Kombinationen der kinetischen Energie $K = E - U$ und partiellen Ableitungen der potentiellen Energie nach dem Volumen $\partial^n U / \partial V^n$ aufgebaut und ausführlich in Anhang B.1 in Tab. B.5 zusammengestellt. Neben dem mikrokanonischen Ensemble wurde die Methode von Lustig auch auf das kanonische Ensemble angewendet [151, 152]. Die entsprechenden Gleichungen sind in Anhang B.2 in den Tab. B.6 bis B.8 aufgeführt.

In dieser Arbeit wird die Methode von Lustig auf die anderen sechs grundlegenden Ensembles angewendet. Dies ist in den folgenden Abschnitten ausführlich erläutert. Die Ausdrücke für die Zustandsgrößen sind für Systeme mit $F = 3N$ Freiheitsgraden formuliert. Sie können für Systeme mit zusätzlichen Freiheitsgraden erweitert werden, indem für F die Gesamtzahl fN der Freiheitsgrade des Systems eingesetzt wird, wobei f die Freiheitsgrade pro Molekül angibt.

2.3 Das isotherm-isobare Ensemble

Für das isotherm-isobare (NpT) Ensemble, in dem die Temperatur, der Druck und die Teilchenzahl unabhängige Variablen sind, sind bisher nur für wenige thermodynamische Eigenschaften Gleichungen bekannt, obwohl dieses Ensemble in molekularen Simulationen häufig verwendet wird. Basierend auf einer Arbeit von Guggenheim [97] wurde die Theorie des NpT-Ensembles von Münster [182] und Sack [226] weitergeführt. Hill [112] und Byers Brown [28] gaben Gleichungen für das Volumen, die Enthalpie, die isobare Wärmekapazität C_p, die isotherme Kompressibilität β_T und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p an. Diese Gleichungen wurden später u. a. von Lagache *et al.* [132] verwendet, um thermodynamische Eigenschaften von n-Alkanen mit Monte-Carlo-Simulationen zu berechnen. Die Gleichungen zur Berechnung dieser Eigenschaften enthalten Ableitungen des thermodynamischen Potentials bis zur zweiten Ordnung. Sie wurden mit der Fluktuationstheorie hergeleitet.

Das Phasenraumvolumen des NpT-Ensembles wurde in der Literatur intensiv diskutiert, weil im NpT-Ensemble im Gegensatz zum kanonischen und mikrokanonischen Ensemble das Volumen des Systems nicht konstant ist, sondern fluktuiert. Daraus resultiert neben der Integration über die Impulse und Orte der N Partikel eine zusätzliche Integration über alle für das System zugänglichen Volumina, d. h. über das Intervall $[0; \infty)$ [97]. Dadurch wird dem Phasenraumvolumen zusätzlich die Dimension des Volumens hinzugefügt. Dies muss kompensiert werden, damit das Phasenraumvolumen dimensionslos bleibt. Zusätzlich muss insbesondere für kleine Systeme, beispielsweise bei der Simulation von kleinen Tropfen, das Volumen des Systems im Integral des Phasenraumvolumens eindeutig definiert werden, damit Volumina nicht redundant im Phasenraumvolumen vorkommen. Aus diesem Grund wurde von Koper und Reiss ein "shell particle" eingeführt [127]. Als "shell particle" wird in jeder Konfiguration immer das Teilchen gewählt, dass den größten Abstand von einem fixen Referenzpunkt hat. Anschließend wird das Volumen so festgelegt, dass der "shell particle" genau in der Grenze des Volumens liegt. Auf diese Weise gelingt es, das Volumen immer eindeutig festzulegen. Weitere Vorschläge für die Skalierung wurden von Attard [13] und Corti und Soto-Campos [41] beschrieben. Schließlich zeigten Han und Son, dass bei Simulationen von homogenen Systemen, in denen periodische Randbedingungen angewendet werden, kein "shell particle" notwendig ist [102], da Systeme mit periodischen Randbedingungen invariant gegenüber translatorischen Verschiebungen der Teilchen sind. Daher ist für jede Konfiguration bei festen Abständen zwischen den Teilchen stets dasselbe Volumen eindeutig definiert. Da in dieser Arbeit Monte-Carlo-Simulationen unter Anwendung von periodischen Randbedingungen durchgeführt werden, wird kein "shell particle" benötigt. Für diesen Fall geben Han und Son

die Gleichung

$$Z(N,p,T) = N \int_0^\infty e^{-\beta pV}\, Q(N,V,T)\, V^{-1} \mathrm{d}V \tag{2.34}$$

für das Phasenraumvolumen des NpT-Ensembles an, wobei $Q(N,V,T)$ das Phasenraumvolumen des kanonischen Ensembles ist. Der Skalierungsfaktor N/V wurde bereits zuvor von Attard unter Nutzung der Informationstheorie vorgeschlagen [13]. Wegen der inversen Abhängigkeit vom Volumen ist der Einfluss für kleine Systeme am stärksten ausgeprägt und nimmt für größere Systeme ab, bis er im thermodynamischen Limit, d. h. $N \to \infty$, verschwindet. Somit ist gewährleistet, dass auch mit der Volumen-skalierung das isotherm-isobare Ensemble im thermodynamischen Limit äquivalent zu den anderen Ensembles wird. Auf die Gleichungen, die im Folgenden hergeleitet werden, wirkt sich die Wahl der Volumenskalierung nicht aus, jedoch muss sie später im Akzeptanzkriterium des Metropolis-Algorithmus berücksichtigt werden.

Im Folgenden werden mit der Methode von Lustig Ausdrücke zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften beliebiger Ordnung im NpT-Ensemble systematisch hergeleitet. Anschließend werden die gewonnenen Gleichungen mit den in der Literatur vorliegenden Gleichungen verglichen und diskutiert. Gemäß Gl. (2.7) ist die Gibbs-Funktion

$$G = -k_\mathrm{B} T \ln Z(N,p,T) = -\beta^{-1} \ln Z(N,p,\beta) \tag{2.35}$$

mit dem Phasenraumvolumen Z des NpT-Ensembles verknüpft.

Die Anwendung der Methode von Lustig erfolgt in zwei Schritten. Zuerst werden Ableitungen des thermodynamischen Potentials durch Phasenraumfunktionen ausgedrückt. Im zweiten Schritt werden Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen ermittelt, die sich aus Mittelwerten von Kombinationen des Volumens und der Konfigurationsenthalpie zusammensetzen. Dazu werden die partiellen Ableitungen

$$\mathcal{G}_{mn} = \frac{\partial^{m+n}(-\beta G)}{\partial \beta^m \partial p^n}, \qquad m,n = 0,1,2,\ldots \tag{2.36}$$

der dimensionslosen Planck-Funktion $-\beta G = \ln Z(N,p,\beta)$ statt der Gibbs-Funktion verwendet, da dann bei Ableitungen nach der Temperatur keine Anwendung der Produktregel erforderlich ist. Die Phasenraumfunktionen Z_{mn} im NpT-Ensemble sind durch

$$Z_{mn} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^{m+n} Z}{\partial \beta^m \partial p^n}, \qquad m,n = 0,1,2,\ldots \tag{2.37}$$

als partielle Ableitungen des Phasenraumvolumens nach den unabhängigen Variablen β

und p dividiert durch das Phasenraumvolumen definiert. Durch Anwendung der Produktregel auf Gl. (2.37) werden die beiden Rekursionsformeln

$$\frac{\partial Z_{mn}}{\partial \beta} = Z_{m+1,n} - Z_{10} Z_{mn}, \qquad m+n \geq 1, \tag{2.38}$$

$$\frac{\partial Z_{mn}}{\partial p} = Z_{m,n+1} - Z_{01} Z_{mn}, \qquad m+n \geq 1 \tag{2.39}$$

gewonnen. Sie sind nützlich, um Ausdrücke für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung zu ermitteln. Für $m = 0$ und $n = 0$ gilt der Sonderfall $Z_{00} = 1$. Die Ausdrücke für die ersten Ableitungen der dimensionslosen Planck-Funktion lauten

$$\mathcal{G}_{10} = \left[\frac{\partial\,(-\beta G)}{\partial \beta}\right]_p = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_p = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = Z_{10} \tag{2.40}$$

und

$$\mathcal{G}_{01} = \left[\frac{\partial(-\beta G)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial p} = Z_{01}. \tag{2.41}$$

Die Ausdrücke für alle höheren Ableitungen können durch Anwendung der Rekursionsformeln, Gl. (2.38) und Gl. (2.39), berechnet werden. Die Ausdrücke für Ableitungen bis zur dritten Ordnung sind in Tab. B.9 aufgeführt. Diese Ausdrücke haben die gleiche mathematische Struktur wie die Ausdrücke für Ableitungen der dimensionslosen Massieu-Funktion $-\beta A$ im kanonischen Ensemble [152].

Als Nächstes werden Ausdrücke für die beiden Zustandsgrößen erster Ordnung Enthalpie H und Volumen V hergeleitet. Mit $G = H - TS$ und der Gleichung für die Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B}\beta^2 \left(\frac{\partial G}{\partial \beta}\right)_p \tag{2.42}$$

folgt für die Enthalpie

$$H = G + \beta\left(\frac{\partial G}{\partial \beta}\right)_p = -\left[\frac{\partial(-\beta G)}{\partial \beta}\right]_p = -Z_{10}. \tag{2.43}$$

Analog ergibt sich der Ausdruck für das Volumen zu

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -\beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta G)}{\partial p}\right]_\beta = -\beta^{-1} Z_{01}. \tag{2.44}$$

Gl. (2.43), Gl. (2.44) und die Ausdrücke für die Ableitungen der dimensionslosen Planck-

Funktion in Tab. B.9 dienen als Grundlage für die Herleitung von Ausdrücken für thermodynamische Zustandsgrößen, in die höhere Ableitungen der dimensionslosen Planck-Funktion einfließen. Für die isobare Wärmekapazität folgt

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -k_\mathrm{B}\beta^2 \left[-\frac{\partial^2(-\beta\, G)}{\partial \beta^2}\right]_p = k_\mathrm{B}\beta^2 \left(Z_{20} - Z_{10}^2\right) \tag{2.45}$$

und für die isotherme Kompressibilität

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{Z_{02} - Z_{01}^2}{Z_{01}}. \tag{2.46}$$

Neben diesen Zustandsgrößen wurde in der Literatur für das NpT-Ensemble auch ein Ausdruck für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten hergeleitet. Ausgehend von der Definition

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.47}$$

erhält man unter Verwendung von Gl. (2.43) und Gl. (2.44)

$$\alpha_p = \frac{k_\mathrm{B}\beta^3}{Z_{01}}\left[\beta^{-2}\frac{\partial(-\beta G)}{\partial p} - \beta^{-1}\frac{\partial^2(-\beta G)}{\partial \beta \partial p}\right] = \frac{k_\mathrm{B}\beta}{Z_{01}}\left[Z_{01} - \beta\left(Z_{11} - Z_{10}Z_{01}\right)\right]. \tag{2.48}$$

Die Gleichungen für diese drei Zustandsgrößen zweiter Ordnung sind zuerst hergeleitet worden, da sie als Ableitungen nach den unabhängigen Variablen Temperatur und Druck bei Konstanz der jeweils anderen Zustandsgröße direkt mit Ableitungen der dimensionslosen Planck-Funktion im NpT-Ensemble verknüpft werden können. Für andere thermodynamische Eigenschaften, wie die isochore Wärmekapazität oder die Schallgeschwindigkeit, ist die Herleitung aufwendiger, da sie erst durch Ableitungen der Planck-Funktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ausgedrückt werden müssen. Diese Umformung kann mit der Methode der Jakobi-Determinanten, die von Münster [184] beschrieben wurde, durchgeführt werden. Sie wird hier am Beispiel der isochoren Wärmekapazität erläutert. Diese ist formal durch

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -k_\mathrm{B}\beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V \tag{2.49}$$

definiert. Im ersten Schritt der Umformung wird die partielle Ableitung mit der Zustandsgröße erweitert, die konstant zu halten ist, hier das Volumen V. Anschließend werden sowohl Zähler als auch Nenner nach den beiden charakteristischen unabhängigen Variablen des isotherm-isobaren Ensembles differenziert, die Jakobi-Determinante formuliert und

berechnet. Damit ergibt sich

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V \equiv \frac{\partial(E,V)}{\partial(\beta,V)} = \frac{\dfrac{\partial(E,V)}{\partial(\beta,p)}}{\dfrac{\partial(\beta,V)}{\partial(\beta,p)}} \equiv \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_p & \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\beta \\ \left(\frac{\partial V}{\partial \beta}\right)_p & \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\beta \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \beta}{\partial \beta}\right)_p & \left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_\beta \\ \left(\frac{\partial V}{\partial \beta}\right)_p & \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\beta \end{vmatrix}}$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\beta - \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_\beta \left(\frac{\partial V}{\partial \beta}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\beta}. \tag{2.50}$$

Die Determinante im Nenner vereinfacht sich, da $(\partial\beta/\partial p)_\beta = 0$ und $(\partial\beta/\partial\beta)_p = 1$ ist. Unter Verwendung der Beziehung $E = H - pV$ folgt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial \beta}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\beta - V\right] \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \beta}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\beta}, \tag{2.51}$$

womit die isochore Wärmekapazität vollständig durch partielle Ableitungen der Enthalpie und des Volumens nach p und β ausgedrückt ist, die wiederum erste Ableitungen der Planck-Funktion sind. Die partiellen Ableitungen werden jetzt durch Phasenraumfunktionen ersetzt, sodass schließlich der Ausdruck

$$C_V = -k_\mathrm{B}\beta^2 \left\{ -\frac{\partial^2(-\beta G)}{\partial \beta^2} - \left[-\frac{\partial^2(-\beta G)}{\partial p \partial \beta} + \beta^{-1}\frac{\partial(-\beta G)}{\partial p} \right] \frac{\beta^{-2}\dfrac{\partial(-\beta G)}{\partial p} - \beta^{-1}\dfrac{\partial^2(-\beta G)}{\partial \beta \partial p}}{-\beta^{-1}\dfrac{\partial^2(-\beta G)}{\partial p^2}} \right\}$$

$$= -k_\mathrm{B}\beta^2 \left\{ \left(Z_{10}^2 - Z_{20}\right) - \frac{\left[(-Z_{11} + Z_{10}Z_{01}) + \beta^{-1}Z_{01}\right]\left[\beta^{-2}Z_{01} - \beta^{-1}(Z_{11} - Z_{10}Z_{01})\right]}{-\beta^{-1}(Z_{02} - Z_{01}^2)} \right\}$$

$$= k_\mathrm{B} \left\{ \beta^2 \left(Z_{20} - Z_{10}^2\right) - \frac{\left[Z_{01} - \beta\left(Z_{11} - Z_{10}Z_{01}\right)\right]^2}{Z_{02} - Z_{01}^2} \right\} \tag{2.52}$$

resultiert. Mit diesen Ausdrücken für die vier thermodynamischen Zustandsgrößen C_p, β_T, α_p und C_V können weitere Zustandsgrößen wie der thermische Druckkoeffizient γ_V, die isentrope Kompressibilität β_S, die Schallgeschwindigkeit w und der Joule−Thomson-

Koeffizient μ_{JT} über allgemeine thermodynamische Zusammenhänge berechnet werden, die in Tab. B.1 aufgeführt sind. Die Ausdrücke für alle betrachteten thermodynamischen Zustandsgrößen sind in Tab. B.10 zusammengefasst.

Im zweiten Schritt der Herleitung werden die Phasenraumfunktionen durch Ensemblemittelwerte ausgedrückt. Durch Einsetzen von Gl. (2.22) in Gl. (2.34) folgt für das Phasenraumvolumen des NpT-Ensembles

$$Z(N,p,T) = \frac{N}{N!\,h^{3N}} \int_0^\infty \int\int V^{-1} e^{-\beta(E+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V. \tag{2.53}$$

Die Systeme des NpT-Ensembles sind somit gemäß

$$V^{-1}\exp[-\beta(E+pV)] = V^{-1}\exp(-\beta H) \tag{2.54}$$

verteilt. Unter der Bedingung, dass die potentielle Energie nur von den Partikelkoordinaten abhängt, kann die innere Energie $E = K + U$ in einen kinetischen und einen potentiellen Anteil aufgeteilt werden. Dann ist es unter Nutzung von $K = \sum \boldsymbol{p}_i^2/2m_i$ möglich, die Integration über die Impulse durchzuführen. Sie liefert

$$Z(N,p,T) = \frac{N\,(2\pi m)^{3N/2}}{N!\,h^{3N}} \int_0^\infty \int \beta^{-3N/2} V^{-1} e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V \tag{2.55}$$

für das Phasenraumvolumen.

Der Ensemblemittelwert $\langle A\rangle$ einer beliebigen makroskopischen Größe A lautet analog zum Ausdruck im mikrokanonischen Ensemble, Gl. (2.33),

$$\langle A\rangle = \frac{C_{NpT}\int\int A\,\beta^{-3N/2}V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V}{C_{NpT}\int\int \beta^{-3N/2}V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V}, \tag{2.56}$$

wobei

$$C_{NpT} = \frac{N\,(2\pi m)^{3N/2}}{N!\,h^{3N}} \tag{2.57}$$

eine Konstante ist. Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen können nun durch Differenzierung des Phasenraumvolumens nach β und p und anschließendem Vergleich mit der allgemeinen Gleichung für Ensemblemittelwerte, Gl. (2.56), ermittelt werden. Dies wird exemplarisch für die beiden Phasenraumfunktionen erster Ordnung gezeigt. Gl. (2.56) zeigt außerdem, dass die gewählte Volumenskalierung keinen Einfluss auf die Ausdrücke für die Ensemblemittelwerte hat, da sie unabhängig von β und p ist. Für die Ableitung

nach β ergibt sich unter Berücksichtigung der Produktregel der Ausdruck

$$\begin{aligned} Z_{10} &= \frac{\int\int -\frac{3N}{2}\beta^{-3N/2-1}V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V}{\int\int \beta^{-3N/2}V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V} \\ &\quad + \frac{\int\int \beta^{-3N/2}V^{-1}\,(-U-pV)\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V}{\int\int \beta^{-3N/2}V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V} \\ &= -\frac{3N}{2}\beta^{-1} - \Big\langle U+pV \Big\rangle \\ &= -\frac{3N}{2}\beta^{-1} - \Big\langle \hat{H} \Big\rangle . \end{aligned} \tag{2.58}$$

Die Größe $\hat{H} = U+pV = H-K$ wird von Lagache *et al.* [132] als Konfigurationsenthalpie bezeichnet. Sie berücksichtigt nur den potentiellen Anteil der inneren Energie, während im Druck p sowohl der potentielle als auch der kinetische Anteil enthalten ist. Die Berechnung von Ableitungen nach dem Druck ist weniger aufwendig, da die Enthalpie linear vom Druck abhängt, sodass

$$Z_{01} = \frac{\int\int \beta^{-3N/2}(-\beta V)V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V}{\int\int \beta^{-3N/2}V^{-1}\,e^{-\beta(U+pV)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V} = -\beta\,\langle V\rangle \tag{2.59}$$

resultiert. Mit dieser Vorgehensweise können auch Ausdrücke für Phasenraumfunktionen höherer Ordnung systematisch berechnet werden. Ausdrücke für Phasenraumfunktionen bis zur dritten Ordnung sind in Tab. B.13 aufgeführt. Durch mathematische Induktion kann, wie für das NVE- und NVT-Ensemble [152], eine allgemeingültige Gleichung

$$Z_{mn} = \left(\frac{3N/2}{-\beta}\right)^m \sum_{j=0}^{m}\binom{m}{j}\mathcal{P}^{3N/2}_{-n,m-j}\left\langle\left(\frac{\beta\hat{H}}{3N/2}\right)^j(-\beta V)^n\right\rangle \tag{2.60}$$

zur Berechnung von Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung formuliert werden. Hierbei bezeichnet $\mathcal{P}^X_{x',x}$ die Pochhammer-Polynome [195], die in Anhang B.8 ausführlich beschrieben sind und verwendet werden, um Ableitungen des Terms $\beta^{-3N/2}$ kompakt zu schreiben.

Ein Resultat ist, dass sich alle Ausdrücke für Phasenraumfunktionen nur aus Mittelwerten von Kombinationen der Konfigurationsenthalpie und des Volumens zusammensetzen, aber keine partiellen Ableitungen des Potentials nach dem Volumen, wie im mikrokano-

nischen und kanonischen Ensemble, auftreten. Dies ist ein Vorteil isobarer Ensembles, da in Monte-Carlo-Simulationen weder Volumenableitungen implementiert noch in der Simulation berechnet werden müssen, was den Rechenaufwand reduziert.

Falls keine klassischen, sondern temperaturabhängige Potentialfunktionen (TAP) verwendet werden, um beispielsweise Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs [77] semi-klassisch zu berücksichtigen, muss die Temperaturabhängigkeit des Potentials bei der Differenzierung des Phasenraumvolumens nach β berücksichtigt werden. Für die erste Ableitung nach β ergibt sich

$$Z_{10}^{\mathrm{TAP}} = -\frac{3N}{2}\beta^{-1} - \left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV \right\rangle. \tag{2.61}$$

Die Ausdrücke für den Fall temperaturabhängiger Potentiale sind ebenfalls in Tab. B.13 bis zur dritten Ordnung aufgeführt. Sie besitzen dieselbe mathematische Struktur wie im kanonischen Ensemble [265]. Die Ableitungen nach dem Druck sind invariant bezüglich der Temperaturabhängigkeit.

Schließlich können die Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen in die Ausdrücke für thermodynamische Zustandsgrößen eingesetzt werden. Für die isochore und isobare Wärmekapazität, den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten und die isotherme Kompressibilität resultieren die Ausdrücke

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} + \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left(\left\langle\hat{H}^2\right\rangle - \left\langle\hat{H}\right\rangle^2\right) - \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{\left(\left\langle\hat{H}V\right\rangle - \left\langle\hat{H}\right\rangle\langle V\rangle\right)^2}{\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2}, \tag{2.62}$$

$$C_p = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} + \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left(\left\langle\hat{H}^2\right\rangle - \left\langle\hat{H}\right\rangle^2\right), \tag{2.63}$$

$$\gamma_V = \frac{1}{T}\frac{\left\langle\hat{H}V\right\rangle - \left\langle\hat{H}\right\rangle\langle V\rangle}{\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2}, \tag{2.64}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{\left\langle\hat{H}V\right\rangle - \left\langle\hat{H}\right\rangle\langle V\rangle}{\langle V\rangle}, \tag{2.65}$$

$$\beta_T = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2}{\langle V\rangle}. \tag{2.66}$$

Diese Gleichungen stimmen mit denen von Hill [112] und Byers Brown [28] überein.

Die Methode von Lustig liefert dieselben Ausdrücke wie die Fluktuationstheorie. Darüber hinaus liefert sie zusätzlich Gleichungen für weitere thermodynamische Zustandsgrößen und Gleichungen zur Berechnung beliebiger Ableitungen der Planck-Funktion, die hier erstmalig hergeleitet wurden.

2.4 Das großkanonische Ensemble

Zusammen mit dem NVE- und dem NVT-Ensemble wurde das großkanonische (μVT) Ensemble ursprünglich von Gibbs [88] eingeführt. Es war das erste Ensemble zur Beschreibung offener Systeme. Aufgrund seiner langen Historie hat es viele Anwendungsbereiche, wie z. B. die Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften in einphasigen Zustandsgebieten [7,78] und von Verdampfungsgleichgewichten [25,68], die Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften [69, 70, 95] und die Simulation von Adsorptionsgleichgewichten von Gasen und Flüssigkeiten an Feststoffoberflächen [191, 208] und in porösen Materialien [56,247]. Außerdem dient das μVT-Ensemble als Ausgangspunkt für die Entwicklung der Theorien der Virialzustandsgleichung [112, 161] und zur Analyse von Lichtstreuexperimenten [183].

Norman und Filinov [192] und Adams [3,4] entwickelten Algorithmen für Monte-Carlo-Simulationen im großkanonischen Ensemble. Auch molekulardynamische Simulationen wurden, basierend auf einer erweiterten Hamilton-Funktion, von Çağin [33,34] und Lynch und Pettitt realisiert [154]. Bereits Gibbs gab einen allgemeinen Ausdruck zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen an, die erste Ableitungen des großkanonischen Potentials J sind, an [88]. Dagegen liegen bisher nur für wenige Zustandsgrößen, die sich aus Kombinationen von zweiten Ableitungen des thermodynamischen Potentials zusammensetzen, entsprechende Ausdrücke vor. Hill leitete eine Gleichung zur Berechnung der isothermen Kompressibilität β_T mit der Fluktuationstheorie her [112]. Diese Gleichung kann ebenfalls auf Arbeiten von Gibbs zurückgeführt werden [88]. Damals lag die Motivation nicht auf der Berechnung von Zustandsgrößen, sondern hatte das Ziel, mikroskopische Fluktuationen mit messbaren makroskopischen Eigenschaften zu verknüpfen. Später stellte Schofield eine Gleichung für die isochore Wärmekapazität vor [229]. Adams formulierte Gleichungen für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p [4]. Ausdrücke für weitere thermodynamische Zustandsgrößen, die Kombinationen von Ableitungen zweiter oder höherer Ordnung der Ableitungen des thermodynamischen Potentials enthalten, liegen bisher nicht vor.

Bereits kurz nach Veröffentlichung der Gleichungen für α_p, β_T und γ_V wurde mit Monte-Carlo-Simulationen für das Lennard-Jones-Modellfluid festgestellt, dass mit den Gleichungen von Hill und von Adams berechnete Werte für α_p, β_T und γ_V nicht mit der Virial-

zustandsgleichung übereinstimmen und sie die thermodynamische Identität $\beta_T \gamma_V / \alpha_p = 1$ nicht erfüllen. Dieses Verhalten wurde später auch von Mezei [169,170] beobachtet. Diese Problematik ist bisher nicht verstanden.

Mit der Methode von Lustig werden nachfolgend Ausdrücke für Zustandsgrößen im großkanonischen Ensemble, insbesondere auch Ausdrücke für β_T, γ_V, und α_p, die die thermodynamische Identität erfüllen, hergeleitet. Im großkanonischen Ensemble ist das thermodynamische Potential J mit dem Phasenraumvolumen $\Psi(\mu, V, T)$ durch

$$J = -k_\mathrm{B} T \ln \Psi(\mu, V, T) = -\beta^{-1} \ln \Psi(\mu, V, \beta) \tag{2.67}$$

verknüpft. Analog zum kanonischen und isotherm-isobaren Ensemble wird im Weiteren die Funktion $-\beta J = \ln \Psi$ statt des Potentials J verwendet, um die Anwendung der Produktregel bei der Differenzierung nach der inversen Temperatur zu vermeiden. Für die partiellen Ableitungen von $-\beta J$ wird die Schreibweise

$$\mathcal{J}_{mno} = \frac{\partial^{m+n+o}(-\beta J)}{\partial \beta^m \partial V^n \partial \mu^o}, \qquad m, n, o = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.68}$$

eingeführt. Analog zum mikrokanonischen, kanonischen und isotherm-isobaren Ensemble sind die Phasenraumfunktionen im großkanonischen Ensemble durch

$$\Psi_{mno} = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial^{m+n+o} \Psi}{\partial \beta^m \partial V^n \partial \mu^o}, \qquad m, n, o = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.69}$$

definiert. Da das großkanonische Ensemble offene Systeme repräsentiert, tritt neben den Ableitungen nach der inversen Temperatur und dem Volumen auch die Ableitung nach dem chemischen Potential auf. Die meisten thermodynamischen Eigenschaften sind für geschlossene Systeme definiert. Deshalb war es beim NVE-, NVT- und NpT-Ensemble nicht erforderlich, nach der Teilchenzahl zu differenzieren. Im großkanonischen Ensemble müssen die Ableitungen nach μ deshalb später in Ableitungen nach N umgerechnet werden. Streng genommen ist die Teilchenzahl N keine kontinuierliche Variable. Sie nimmt nur diskrete Werte an. Da in dieser Arbeit Eigenschaften von makroskopischen Systemen im thermodynamischen Limit $N \to \infty$ berechnet werden, wird die Teilchenzahl aber als kontinuierliche Größe betrachtet, sofern es zweckmäßig ist. Durch Anwendung der Produktregel werden die drei Rekursionsformeln

$$\frac{\partial \Psi_{mno}}{\partial \beta} = \Psi_{m+1,n,o} - \Psi_{100} \Psi_{mno}, \qquad m + n + o \geq 1, \tag{2.70}$$

$$\frac{\partial \Psi_{mno}}{\partial V} = \Psi_{m,n+1,o} - \Psi_{010} \Psi_{mno}, \qquad m + n + o \geq 1 \tag{2.71}$$

und

$$\frac{\partial \Psi_{mno}}{\partial \mu} = \Psi_{m,n,o+1} - \Psi_{001}\Psi_{mno}, \qquad m+n+o \geq 1 \tag{2.72}$$

gewonnen. Sie sind nützlich, um systematisch Ableitungen des Phasenraumvolumens beliebiger Ordnung zu bilden. Es gilt der Sonderfall $\Psi_{000} = 1$. Die Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{J}_{mno}$ vom thermodynamischen Potential $-\beta J$ bis zur dritten Ordnung sind in Tab. B.14 aufgeführt. Nun werden die ersten partiellen Ableitungen des thermodynamischen Potentials durch Phasenraumfunktionen ausgedrückt. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Herleitung von Ausdrücken für Ableitungen zweiter und höherer Ordnung. Mit der Eulergleichung erhält man für das thermodynamische Potential

$$J = -pV = E - TS - \mu N = L - TS. \tag{2.73}$$

Die Entropie steht durch

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_\mathrm{B}\beta^2 \left(\frac{\partial J}{\partial \beta}\right)_{V,\mu} \tag{2.74}$$

mit dem thermodynamischen Potential im Zusammenhang. Wird Gl. (2.73) nach L umgestellt und Gl. (2.74) für die Entropie eingesetzt, folgt

$$L = J + \beta \left(\frac{\partial J}{\partial \beta}\right)_{V,\mu} = -\left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial \beta}\right]_{V,\mu} = -\Psi_{100}. \tag{2.75}$$

Analog können Druck und Teilchenzahl als erste Ableitung nach dem Volumen und dem chemischen Potential durch

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial V}\right]_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\Psi_{010} \tag{2.76}$$

und

$$N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial \mu}\right]_{\beta,V} = \beta^{-1}\Psi_{001} \tag{2.77}$$

ausgedrückt werden. Aufgrund der Definition thermodynamischer Zustandsgrößen bei konstanter Teilchenzahl werden für die Herleitung von Ausdrücken für alle Zustandsgrößen die Ableitungen bei konstantem chemischen Potential mit der Methode der Jakobi-Determinanten nach Münster [184] in Ableitungen bei konstanter Teilchenzahl umgerechnet. Im Gegensatz zu Gl. (2.50) für das NpT-Ensemble ergeben sich hier Determinanten dritter Ordnung (3×3 Matrizen). Zur Vorbereitung dieser Umrechnung ist es zweckmäßig,

zuerst die zweiten Ableitungen von $-\beta J$ durch Phasenraumfunktionen auszudrücken. So ergibt sich für die Ableitung $(\partial p/\partial\beta)_{V,\mu}$ durch Anwenden der Produktregel der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} = \left\{\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\beta^{-1}\frac{\partial(-\beta J)}{\partial V}\right]_{\beta,\mu}\right\}_{V,\mu} = -\beta^{-2}\mathcal{J}_{010} + \beta^{-1}\mathcal{J}_{110}$$

$$= -\beta^{-2}\Psi_{010} + \beta^{-1}\left(\Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}\right). \tag{2.78}$$

Die Ausdrücke für alle partiellen Ableitungen von L, p und N sind in Tab. B.15 aufgeführt. Damit können nun die thermodynamischen Zustandsgrößen durch Phasenraumfunktionen ausgedrückt werden. Im Fall der isochoren Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = -k_\mathrm{B}\beta^2\left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{V,N} \tag{2.79}$$

muss die Ableitung $(\partial E/\partial\beta)_{V,N}$ umgeformt werden. Mit der Methode der Jakobi-Determinanten erhält man

$$\left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{V,N} \equiv \frac{\partial(E,V,N)}{\partial(\beta,V,N)} = \frac{\dfrac{\partial(E,V,N)}{\partial(\beta,V,\mu)}}{\dfrac{\partial(\beta,V,N)}{\partial(\beta,V,\mu)}} \equiv \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} & \left(\frac{\partial E}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} & \left(\frac{\partial V}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} & \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial\beta}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial\beta}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} & \left(\frac{\partial\beta}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} & \left(\frac{\partial V}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} & \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \end{vmatrix}}. \tag{2.80}$$

Berechnen der Determinanten und Einsetzten der Beziehung $E = L + \mu N$ liefert

$$\left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} - \left(\frac{\partial E}{\partial\mu}\right)_{\beta,V}\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial\beta}\right)_{V,\mu}}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\beta,V}} = \left(\frac{\partial L}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} - \left[\left(\frac{\partial L}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} + N\right]\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial\beta}\right)_{V,\mu}}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\beta,V}}. \tag{2.81}$$

Wenn nun die zuvor berechneten Ausdrücke für die Ableitungen von L und N, vgl. Tab. B.15, eingesetzt werden, ergibt sich

$$C_V = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(\Psi_{200} - \Psi_{100}^2) - \frac{\left[\Psi_{001} - \beta(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001})\right]^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right\}. \tag{2.82}$$

Die mathematische Struktur dieser Gleichung entspricht der Struktur der Gleichungen für das NpT-Ensemble, wobei hier nicht der Druck, sondern das chemische Potential die unabhängige Variable ist. Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (2.82) liefert die isochore Wärmekapazität bei konstantem chemischen Potential $C_{V,\mu}$, während der zweite Term die Umrechnung zur isochoren Wärmekapazität bei konstanter Teilchenzahl $C_{V,N}$ durchführt. Eine Gleichung für den thermischen Druckkoeffizienten ergibt sich mit derselben Vorgehensweise zu

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -k_\mathrm{B}\beta^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -k_\mathrm{B}\beta^2 \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \beta}\right)_{V,\mu} - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{V,\mu}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{\beta,V}}\right] \tag{2.83}$$

$$= k_\mathrm{B}\left[\Psi_{010} - \beta\left(\Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}\right) - \left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)\frac{\Psi_{001} - \beta\left(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001}\right)}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right].$$

Erneut entsprechen die ersten beiden Terme in Gl. (2.83) den beiden ersten Termen im Ausdruck für das NVT-Ensemble. Durch den dritten Term wird die Umrechnung vom konstanten chemischen Potential zur konstanten Teilchenzahl vollzogen. Für die isotherme Kompressibilität

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}\right]^{-1} = -\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\beta,\mu}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{\beta,V}}\right]^{-1} \tag{2.84}$$

wird durch Nutzung der Maxwell-Beziehung

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} \tag{2.85}$$

der Ausdruck

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} - \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{\beta,V}\right]^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{\beta,V}}\right\}^{-1} = -\frac{\beta}{V}\left[\Psi_{020} - \Psi_{010}^2 - \frac{\left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right]^{-1} \tag{2.86}$$

hergeleitet. Mit den Gleichungen für diese drei Zustandsgrößen zweiter Ordnung können

mit den in Tab. B.1 aufgeführten allgemeinen thermodynamischen Beziehungen Gleichungen für weitere Zustandsgrößen ermittelt werden. Sie sind in Tab. B.16 zusammengestellt. Alternativ ist es auch möglich, für jede Zustandsgröße durch Anwendung der Methode der Jakobi-Determinanten diese Gleichungen herzuleiten. Allerdings muss diese Umformung dann mehrfach angewendet werden. Beispielsweise muss für die isobare Wärmekapazität von konstantem μ zu konstantem N und darüber hinaus von konstantem V zu konstantem p transformiert werden.

Im nächsten Schritt werden Ausdrücke die Phasenraumfunktionen durch Ensemblemittelwerte ausgedrückt. Das Phasenraumvolumen des μVT-Ensembles ergibt sich als diskrete Laplace-Transformierte des Phasenraumvolumens des NVT-Ensembles zu [93]

$$\Psi(\mu, V, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Q(N, V, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int\int e^{-\beta(E-\mu N)} \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{2.87}$$

Mit Gl. (2.87) kann das großkanonische Ensemble als Gesamtheit von unendlich vielen kanonischen Ensembles mit unterschiedlichen Teilchenzahlen aufgefasst werden. Die Aufteilung der inneren Energie $E = K + U$ in kinetische und potentielle Energie und Integration über die Impulse führt zu

$$\Psi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N!\, h^{3N}} \beta^{-3N/2} V^N \int e^{-\beta(U-\mu N)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}, \tag{2.88}$$

wobei dimensionslose Ortskoordinaten $r' = r/V^{1/3}$ eingeführt werden, damit die verbleibenden Integrale über die Teilchenkoordinaten unabhängig vom Volumens sind. Im Folgenden wird die Abkürzung

$$C_{\mu VT} = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N!\, h^{3N}} \tag{2.89}$$

verwendet. Durch Vergleich der Phasenraumfunktionen mit der Gleichung für Ensemblemittelwerte $\langle A \rangle$ einer beliebigen Größe A im großkanonischen Ensemble

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VT}\, \beta^{-3N/2} V^N \int A\, e^{-\beta(U-\mu N)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}}{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VT}\, \beta^{-3N/2} V^N \int e^{-\beta(U-\mu N)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}} \tag{2.90}$$

können nun Ausdrücke für Phasenraumfunktionen gewonnen werden. Für die Phasenraumfunktionen erster Ordnung findet man

$$\Psi_{100} = \left(-\frac{3}{2}\beta^{-1} + \mu\right) \langle N \rangle - \langle U \rangle\,, \tag{2.91}$$

$$\Psi_{010} = \frac{\langle N \rangle}{V} - \beta \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle \tag{2.92}$$

und

$$\Psi_{001} = \beta \langle N \rangle . \tag{2.93}$$

Sie enthalten Mittelwerte der Teilchenzahl, der potentiellen Energie und der ersten partiellen Ableitungen der potentiellen Energie nach dem Volumen. Ein Vergleich von Gl. (2.76) mit Gl. (2.92) liefert für den Druck den Ausdruck

$$p = \beta^{-1} \frac{\langle N \rangle}{V} - \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle . \tag{2.94}$$

Er ist dem Ausdruck im kanonischen Ensemble [152] nahezu äquivalent. Statt einer vorgegebenen Teilchenzahl tritt hier der Mittelwert der Teilchenzahl $\langle N \rangle$ auf. Durch Bilden höherer Ableitungen der Phasenraumfunktionen und Vergleich mit der allgemeinen Gleichung für Ensemblemittelwerte, vgl. Gl. (2.90), lassen sich Ausdrücke für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung finden. Die Ausdrücke der Phasenraumfunktionen durch Ensemblemittelwerte bis zur dritten Ordnung sind explizit in Tab. B.17 aufgeführt.

Ausgehend von der allgemeinen Gleichung für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung für das NVT- und für das NpT-Ensemble kann eine allgemeine Gleichung für das μVT-Ensemble zu

$$\begin{aligned}\Psi_{mno}(\mu, V, T) = &\left\langle \left(-\frac{3N/2}{\beta} \right)^m \left(\frac{N}{V} \right)^n (\beta N)^o \left\{ \mathcal{P}_{0,n}^{-N} \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \mathcal{P}_{-o,m-j}^{3N/2} \left[\frac{\beta(U-\mu N)}{3N/2} \right]^j \right.\right. \\ &+ (1-\delta_{0n}) \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \sum_{i=1}^{n} \binom{n}{i} \mathcal{P}_{0,n-i}^{-N} \sum_{l=1}^{i} \mathcal{P}_{-l-o,m-j}^{3N/2} \\ &\left.\left. \times \frac{1}{N^{i-l}} \left[\frac{\beta(U-\mu N)}{3N/2} \right]^j \sum_{k=1}^{k_{\max}(i,l)} c_{ilk} \frac{V^i \mathcal{W}_{ilk}}{N^l} \right\} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.95}$$

gebildet werden. Neben den Pochhammer-Polynomen [195] wird das Kronecker-Delta δ_{0n} mit

$$\delta_{0n} = 1 \quad \text{für} \quad n = 0 \qquad \text{und} \qquad \delta_{0n} = 0 \quad \text{für} \quad n \neq 0 \tag{2.96}$$

verwendet. Durch $\mathcal{W}_{ilk}$ werden Kombinationen aus partiellen Ableitungen der potentiellen Energie nach dem Volumen abgekürzt. Der mathematische Aufbau dieser Größen wird in Anhang B.8 erläutert. Wenn in molekularen Simulationen temperaturabhängige Poten-

tiale $U = U(\beta)$ zur semi-klassischen Berücksichtigung von Quanteneffekten verwendet werden, muss diese Abhängigkeit in den Phasenraumfunktionen berücksichtigt werden. Beispielsweise gilt für die erste Ableitung des Phasenraumvolumens nach β

$$\Psi_{100}^{\mathrm{TAP}} = \left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\langle N\rangle - \left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle. \tag{2.97}$$

Die Ausdrücke für Phasenraumfunktionen bis zur zweiten Ordnung für temperaturabhängige Potentiale (TAP) sind in Tab. B.18 aufgeführt.

Im Folgenden werden die hergeleiteten Ausdrücke zur Berechnung der isochoren Wärmekapazität C_V, des thermischen Druckkoeffizienten γ_V, der isothermen Kompressibilität β_T und des thermischen Ausehnungskoeffizienten α_p mit den in der Literatur vorliegenden Ausdrücken [4,112,229] verglichen und diskutiert. Dazu wird die abkürzende Schreibweise zur Darstellung der Fluktuationen von beliebigen Größen X und Y

$$\langle X, Y\rangle = \langle XY\rangle - \langle X\rangle\langle Y\rangle \tag{2.98}$$

eingeführt. Wenn die Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen in die Gleichungen für die thermodynamischen Zustandsgrößen eingesetzt werden, erhält man Gleichungen, die mit denen aus dem kanonischen Ensemble [151] verglichen werden können. Diese sind in Tab. 2.2 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die mathematischen Strukturen in Teilen der Gleichungen ähneln und im Falle des großkanonischen Ensembles durch Terme aus Fluktuationen und Mittelwerten der Teilchenzahl ergänzt werden.

Die hier mit der Methode von Lustig hergeleitete Gleichung für die isochore Wärmekapazität stimmt mit der von Schofield angegebenen Gleichung überein [229]. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die hier hergeleiteten Gleichungen für die isotherme Kompressibilität und den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten grundlegend von denen für die isotherme Kompressibilität von Hill [112] und für den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten von Adams [4]. Wie bereits angeführt, erfüllen die Gleichungen von Hill und von Adams die thermodynamische Identität $\beta_T\gamma_V/\alpha_p = 1$ nicht und mit ihnen berechnete Ergebnisse aus Monte-Carlo-Simulationen im Gasgebiet weichen stark von den Werten, die mit der Virialzustandsgleichung berechnet werden, ab. Um zu erklären, warum die Gleichungen nicht die richtigen Werte liefern, ist es erforderlich, die Herleitungen von Hill und von Adams zu verstehen. Da sie in der Literatur nicht detailliert beschrieben werden [4] und [112], werden die Herleitungen der Gleichungen im Folgenden ausführlich dargestellt. Dabei ist der Druck, der nach der Eulergleichung $J = -pV = E - TS - \mu N$ in direktem Zusammenhang mit dem thermodynamischen Potential des großkanonischen Ensemble steht, von entscheidender Bedeutung, wie im Weiteren gezeigt wird.

Tab. 2.2: Gegenüberstellung der Gleichungen zur Berechnung von C_V, γ_V, β_T und α_p im großkanonischen und kanonischen Ensemble.

$$C_V\left(\mu,V,T\right)=\frac{3}{2}k_\mathrm{B}\langle N\rangle+\frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}\left(\langle U,U\rangle-\frac{\langle U,N\rangle^2}{\langle N,N\rangle}\right) \tag{2.99}$$

$$C_V\left(N,V,T\right)=\frac{3}{2}k_\mathrm{B}N+\frac{\langle U,U\rangle}{k_\mathrm{B}T^2} \tag{2.100}$$

$$\gamma_V\left(\mu,V,T\right)=k_\mathrm{B}\frac{\langle N\rangle}{V}-\frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}\left(\left\langle U,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle-\frac{\langle N,U\rangle\left\langle N,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle}{\langle N,N\rangle}\right) \tag{2.101}$$

$$\gamma_V\left(N,V,T\right)=k_\mathrm{B}\frac{N}{V}-\frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}\left\langle U,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle \tag{2.102}$$

$$\beta_T\left(\mu,V,T\right)=-\frac{1}{V}\left[-\frac{k_\mathrm{B}T\left\langle N\right\rangle}{V^2}-\left\langle\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right\rangle+\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left(\left\langle\frac{\partial U}{\partial V},\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle-\frac{\left\langle N,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle^2}{\langle N,N\rangle}\right)\right]^{-1} \tag{2.103}$$

$$\beta_T\left(N,V,T\right)=-\frac{1}{V}\left[-\frac{k_\mathrm{B}TN}{V^2}-\left\langle\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right\rangle+\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left\langle\frac{\partial U}{\partial V},\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\right]^{-1} \tag{2.104}$$

$$\alpha_p\left(\mu,V,T\right)=\frac{\frac{k_\mathrm{B}\langle N\rangle}{V^2}-\frac{1}{Vk_\mathrm{B}T^2}\left(\left\langle U,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle-\frac{\langle N,U\rangle}{\langle N,N\rangle}\left\langle N,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\right)}{\frac{k_\mathrm{B}T\langle N\rangle}{V^2}+\left\langle\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right\rangle-\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left(\left\langle\frac{\partial U}{\partial V},\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle-\frac{\left\langle N,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle^2}{\langle N,N\rangle}\right)} \tag{2.105}$$

$$\alpha_p\left(N,V,T\right)=\frac{\frac{k_\mathrm{B}N}{V^2}-\frac{1}{Vk_\mathrm{B}T^2}\left\langle U,\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle}{\frac{k_\mathrm{B}TN}{V^2}+\left\langle\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right\rangle-\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left\langle\frac{\partial U}{\partial V},\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle} \tag{2.106}$$

Adams Ausdruck für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V lässt sich direkt aus der in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichung, vgl. Gl. (2.101), gewinnen. Unter Verwendung der Beziehung $J=-pV$ und Gl. (2.77) lässt sich ein zweiter Ausdruck für die Dichte $\rho=\langle N\rangle/V$ zu

$$\rho=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial J}{\partial\mu}\right)_{\beta,V}=\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} \tag{2.107}$$

formulieren. Wird die Ableitung $(\partial p/\partial\mu)_{\beta,V}$ nun, wie in Tab. B.15 aufgeführt, durch die Phasenraumfunktionen Ψ_{010}, Ψ_{001} und Ψ_{011} ersetzt und die in Tab. B.17 gegebenen

Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen eingesetzt, folgt

$$\rho = \frac{\langle N, N\rangle}{V} - \beta \left\langle N, \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle . \tag{2.108}$$

Einsetzen sowohl dieses Ausdrucks für die Dichte in Gl. (2.101), um die Kreuzfluktuationen $\langle N, \partial U/\partial V\rangle$ zu eliminieren, als auch der Gleichung $\rho = \langle N\rangle/V$ für die Dichte, liefert die Gleichung für den thermischen Druckkoeffizienten von Adams

$$\tilde{\gamma_V} = k_\mathrm{B}\frac{\langle N\rangle}{V} + \frac{1}{VT}\left[\langle N, U\rangle \left(1 - \frac{\langle N\rangle}{\langle N, N\rangle}\right) - \frac{V}{k_\mathrm{B}T}\left\langle U, \frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\right]. \tag{2.109}$$

Um die Gleichungen aus der Literatur von denen dieser Arbeit zu unterscheiden, werden die zugehörigen Zustandsgrößen mit einer Tilde gekennzeichnet. Während der erste Term, der den Idealgasanteil darstellt, und der zweite Term in den eckigen Klammern in beiden Gleichungen übereinstimmen, ist dies für den ersten Term in den eckigen Klammern nicht der Fall. Aufgrund der gleichzeitigen Verwendung der beiden unterschiedlichen Gleichungen für die Dichte tritt im ersten Term der Gleichung von Adams keine partielle Ableitung nach dem Volumen, sondern die mittlere Teilchenzahl auf. Zwar gehen beide Gleichungen für die Dichte im thermodynamischen Limit für makroskopische Systeme ineinander über, jedoch liefern sie für endliche Systeme mit kleinen Teilchenzahlen unterschiedliche Ergebnisse.

In der Herleitung der Gleichung für die isotherme Kompressibilität von Hill werden zwei unterschiedliche Gleichungen für den Druck verwendet, zum einen Gl. (2.73) $p = -J/V$, zum anderen Gl. (2.76) $p = -(\partial J/\partial V)_{\beta,\mu}$. Ausgehend von Gl. (2.86) kann gezeigt werden, dass die Ableitung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{J}{V}\right)_{\beta,\mu} = \frac{J}{V^2} - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = -\frac{p}{V} - \frac{1}{V}(-p) = 0 \tag{2.110}$$

identisch null ist, wenn Gl. (2.73) benutzt wird. Außerdem folgt unter Verwendung von Gl. (2.73), dass die partielle Ableitung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} = \left[\frac{\partial}{\partial \mu}\left(-\frac{J}{V}\right)\right]_{\beta,V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} = \frac{\Psi_{001}}{\beta V} \tag{2.111}$$

nun eine Ableitung erster und nicht, wie bei der Anwendung der Methode von Lustig, eine Ableitung zweiter Ordnung des thermodynamischen Potentials ist. Wenn diese Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen in Gl. (2.86) eingesetzt werden, erhält man die Gleichung

$$\tilde{\beta_T} = \frac{V\left(\Psi_{002} - \Psi_{001}^2\right)}{\beta^{-1}\Psi_{001}^2} = \frac{V}{k_\mathrm{B}T}\frac{\langle N, N\rangle}{\langle N\rangle^2} \tag{2.112}$$

für die isotherme Kompressibilität von Hill [112], die sich wesentlich von Gl. (2.103) unterscheidet. Der Unterschied resultiert aus der gleichzeitigen Nutzung von zwei unterschiedlichen Ausdrücken für den Druck.

Als dritte Größe wird der thermische Ausdehnungskoeffizient betrachtet. Dieser kann durch Anwendung des Theorems über partielle Ableitungen impliziter Funktionen [30] zu

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{p,V}\left[\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{p,T}\right]^{-1} \tag{2.113}$$

umgeformt werden, um den Ursprung der Gleichung von Adams aufzudecken. Im nächsten Schritt wird die Methode der Jakobi-Determinanten von Münster auf die partielle Ableitung $(\partial N/\partial V)_{p,T}$ angewendet. Man erhält

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,T} - \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mu,T}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{V,T}}. \tag{2.114}$$

Die partielle Ableitung $(\partial p/\partial V)_{\mu,T}$ ist nach Gl. (2.110) identisch null, sodass der zweite Term verschwindet. Der erste Term wird durch die Maxwell-Beziehung, Gl. (2.85), ersetzt. Wenn für den Druck danach die zweite Definition der Dichte, Gl. (2.107), eingesetzt wird, folgt

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{N}{V}. \tag{2.115}$$

Einsetzen dieses Ergebnisses in Gl. (2.113) liefert die neue Gleichung für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{p,V}. \tag{2.116}$$

Nun wird erneut die Methode der Jakobi-Determinanten auf die Ableitung $(\partial N/\partial T)_{p,V}$ angewendet und man erhält den Ausdruck

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{p,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mu,V}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{V,T}}. \tag{2.117}$$

Danach wird für den Druck $p = -J/N$ eingesetzt. Zusammen mit Gl. (2.74) und Gl. (2.77)

für die Entropie und die Teilchenzahl folgt

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{p,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \frac{S}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{2.118}$$

Nach Einsetzen dieses Resultats in Gl. (2.116) findet man den Ausdruck

$$\alpha_p = -\frac{1}{N}\left[\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \frac{S}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\right] \tag{2.119}$$

für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Wenn die beiden partiellen Ableitungen durch Phasenraumfunktionen ersetzt werden, vgl. Tab. B.15, und für diese die Ausdrücke aus Tab. B.17 eingesetzt werden, folgt

$$\alpha_p = -\frac{1}{\langle N\rangle}\left[\frac{\langle N,U\rangle}{k_\mathrm{B}T^2} + \left(\frac{3}{2T} - \frac{\mu}{k_\mathrm{B}T^2}\right)\langle N,N\rangle - \frac{S}{\langle N\rangle}\frac{\langle N,N\rangle}{k_\mathrm{B}T}\right]. \tag{2.120}$$

Durch Einsetzten von $p = \beta^{-1}\Psi_{010}$ für den Druck sowie $E = 3/2\,k_\mathrm{B}NT + U$ für die innere Energie in die Eulergleichung $TS = E + pV - \mu N$ und Umstellen nach $S/\langle N\rangle$ erhält man den Ausdruck

$$\frac{S}{\langle N\rangle} = \frac{1}{T}\left(\frac{5}{2}k_\mathrm{B}T + \frac{\langle U\rangle}{\langle N\rangle} - \frac{V}{\langle N\rangle}\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - \mu\right) \tag{2.121}$$

für die Entropie pro Teilchen. Dies liefert den Ausdruck

$$\begin{aligned}\alpha_p &= -\frac{1}{\langle N\rangle}\left[\frac{\langle N,U\rangle}{k_\mathrm{B}T^2} - \left(\frac{\langle U\rangle}{\langle N\rangle} - \frac{V}{\langle N\rangle}\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\right)\frac{\langle N,N\rangle}{k_\mathrm{B}T^2} - \frac{\langle N,N\rangle}{T}\right] \\ &= -\left(\langle N,U\rangle - \frac{\langle U\rangle}{\langle N\rangle}\langle N,N\rangle\right)\frac{1}{\langle N\rangle\,k_\mathrm{B}T^2} + \left(1 - \frac{V}{\langle N\rangle}\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\right)\frac{\langle N,N\rangle}{\langle N\rangle\,T}.\end{aligned} \tag{2.122}$$

Erweiterung des zweiten Terms mit $\langle N\rangle k_\mathrm{B}T/V$ und Einsetzen der Gleichung von Hill für die isotherme Kompressibilität, vgl. Gl. (2.112), ergibt den Ausdruck

$$\begin{aligned}\tilde{\alpha_p} &= -\left(\langle N,U\rangle - \frac{\langle U\rangle}{\langle N\rangle}\langle N,N\rangle\right)\frac{1}{\langle N\rangle\,k_\mathrm{B}T^2} + \left(\rho k_\mathrm{B}T - \frac{V}{\langle N\rangle}\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\frac{\rho k_\mathrm{B}T}{k_\mathrm{B}T}\right)\frac{\langle N,N\rangle}{\langle N\rangle\,\rho k_\mathrm{B}T^2} \\ &= -\left(\langle N,U\rangle - \frac{\langle U\rangle}{\langle N\rangle}\langle N,N\rangle\right)\frac{1}{\langle N\rangle\,k_\mathrm{B}T^2} + \left(\rho k_\mathrm{B}T - \left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\right)\frac{\tilde{\beta_T}}{T} \\ &= \frac{p\tilde{\beta_T}}{T} - \left(\langle N,U\rangle - \frac{\langle U\rangle}{\langle N\rangle}\langle N,N\rangle\right)\frac{1}{\langle N\rangle\,k_\mathrm{B}T^2}\end{aligned} \tag{2.123}$$

für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Adams [4]. Neben Hills Gleichung für die isotherme Kompressibilität werden auch bei dieser Herleitung die zuvor eingeführten beiden Gleichungen für den Druck verwendet, wodurch der Unterschied zu der in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichung erklärt werden kann. Wird dagegen in Gl. (2.114) erneut die Methode der Jakobi-Determinanten angewendet, lässt sich direkt die thermodynamische Identität $\alpha_p = \beta_T \gamma_V$ zeigen. Die Ausdrücke von Hill und von Adams erfüllen die Identität $\tilde{\alpha_p} = \tilde{\beta_T} \tilde{\gamma_V}$ nicht und sind somit für endliche Systeme nicht konsistent. Die Begründung für die Inkonsistenz der Gleichungen kann durch eine Argumentation von Lewis und Siegert [140] unterstützt werden, die ursprünglich von Yang und Lee angeführt wurde [281]. Im großkanonischen Ensemble wird der Druck als Ensemblemittelwert

$$\langle p \rangle = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(\ln \Psi)}{\partial V}\right]_{\beta,\mu} \tag{2.124}$$

berechnet. Durch Integration von Gl. (2.124) über das Volumen kann der mit dem thermodynamischen Potential verknüpfte Druck

$$p = \frac{1}{V}\int_0^V \langle p \rangle \mathrm{d}V \tag{2.125}$$

dagegen als Größe verstanden werden, die sich als Mittelwert der Ensemblemittelwerte über alle Volumina von 0 bis V ergibt. Für endliche Systemgrößen darf daher nur Gl. (2.124), nicht aber Gl. (2.125) verwendet werden. Diese gilt nur im thermodynamischen Limit mit $N \to \infty$, $V \to \infty$, $\mu =$ konst. und $\beta =$ konst.. Zusätzlich führt Münster [183] an, dass das relative Quadrat der Fluktuationen der Dichte

$$\frac{\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2}{\langle \rho \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle}\frac{1}{\beta \langle \rho \rangle}\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} \tag{2.126}$$

asymptotisch proportional zu N^{-1} gegen null strebt und daher im thermodynamischen Limit das großkanonische Ensemble und das kanonische Ensemble äquivalent sind. In diesem Grenzfall gehen die hergeleiteten Ausdrücke für die thermodynamischen Zustandsgrößen, vgl. Tab. 2.2, in die entsprechen Gleichungen für das kanonischen Ensembles über, da die Fluktuationen der Teilchenzahl im Nenner der Terme, die für die Umrechnung von konstantem chemischen Potential zu konstanter Teilchenzahl in den Gleichungen enthalten sind, schneller gegen null konvergieren als die Zähler. Im Gegensatz dazu gehen die Gleichungen von Hill und von Adams im Grenzfall nicht in die Gleichungen für das kanonische Ensemble über.

2.5 Das isenthalp-isobare Ensemble

Das isenthalp-isobare (NpH) Ensemble ist das primäre Ensemble, um adiabate Systeme unter konstantem Druck zu untersuchen. Die Entropie S ist das thermodynamische Potential und N, p und H sind die unabhängigen Variablen. Es wurde 1958 zuerst von Byers Brown [28] vorgeschlagen. Andersen entwickelte 1980 einen Algorithmus für molekulardynamische Simulationen im NpH-Ensemble [10]. Motiviert durch die Arbeiten von Andersen leiteten Haile und Graben [100] Ausdrücke zur Berechnung der isobaren Wärmekapazität und der isentropen Kompressibilität her, indem sie die Fluktuationstheorie von Lebowitz *et al.* [136] zur Transformation von Ensemblemittelwerten zwischen beliebigen Ensembles anwandten. Diese Ausdrücke enthalten Fluktuationen der kinetischen Energie und des Volumens. Darauf formulierten Ray *et al.* [213] die grundlegende statistisch-mechanische Theorie für das NpH-Ensemble und entwickelten eine Methode, um Gleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen direkt aus der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Ensembles abzuleiten. Auf diese Weise erhielten sie dieselben Ausdrücke wie zuvor Haile und Graben [100] und stellten darüber hinaus eine Gleichung zur Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten vor. Nach Einführung der Laplace-Transformation zur Integration in dem Ausdruck für das Phasenraumvolumen über die Impulse von Pearson *et al.* [206] für das mikrokanonische Ensemble, leiteten Ray und Graben [217] unter Nutzung dieser Methode rigorose Ausdrücke für diese drei Zustandsgrößen ab und zeigten, dass sie im thermodynamischen Limit in die Gleichungen von Haile und Graben [100] sowie von Ray *et al.* [213] übergehen.

Das NpH-Ensemble wurde beispielsweise für die Simulation von Hartkugelsystemen [54, 94] oder zur Berechnung der Joule−Thomson-Inversionskurve verwendet [130]. Kristóf und Liszi schlugen eine Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode (GEMC) im NpH-Ensemble zur Simulation von Verdampfungsgleichgewichten vor [128, 129]. Solca *et al.* nutzten molekulardynamische Nichtgleichgewichtssimulationen im NpH-Ensemble, um die Schmelzdruckkurven von Argon [234] und Neon [235] zu simulieren. Algorithmen für molekulardynamische Simulationen und Monte-Carlo-Simulationen im NpH-Ensemble sind in den weit verbreiteten Softwarepaketen GROMACS [1], MS2 [78, 225] und LAMMPS [255] implementiert.

Ausgehend vom NpH-Ensemble wurden auch Ensembles zur Simulation von kristallinen Festkörpern entwickelt. Parrinello und Rahman erweiterten den MD-Algorithmus von Andersen für die Durchführung von Simulationen von anisotropen Festkörpern unter gleichmäßigem hydrostatischen Druck, indem nicht nur die Größe, sondern auch die Form der Simulationsbox veränderbar ist. Sie entwickelten außerdem eine Generalisierung des NpH-Ensembles zum $N\boldsymbol{\sigma}H$-Ensemble, in dem der Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ anstelle des hydrostatischen Drucks vorgegeben wird [203–205]. Außerdem gaben sie Gleichungen zur

Berechnung der isentropen Kompressibilität in Abhängigkeit der elastischen Dehnungen an. Ray leitete zusätzlich Ausdrücke zur Berechnung der Wärmekapazität und des Tensors des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ her [214]. Ray und Rahman [215,216] entwickelten das $N\boldsymbol{\sigma}H$-Ensemble weiter zum $N\boldsymbol{t}H$-Ensemble, in dem der thermodynamische Spannungstensor $\boldsymbol{t}$ sowie ein unverformter Referenzzustand vorgegeben werden, um die Übereinstimmung mit der finiten Elastizitätstheorie herzustellen. Die Entwicklung der Ensembles zur Untersuchung von Festkörpern wurde von Ray zusammengefasst [218].

Im Folgenden werden mit der Methode von Lustig Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften im NpH-Ensemble hergeleitet. Wie im mikrokanonischen Ensemble kann die Entropie entweder mit dem Phasenraumvolumen durch

$$S \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B} \ln \Omega(N, p, H) \tag{2.127}$$

oder mit der Phasenraumdichte durch

$$S \overset{\omega}{=} k_\mathrm{B} \ln \omega(N, p, H) \tag{2.128}$$

definiert werden. Die Argumentation von Becker [20] und Münster [181] für das mikrokanonische Ensemble, dass beide Definitionen im thermodynamischen Limit

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\ln \Omega}{N} = \lim_{N\to\infty} \frac{\ln \omega}{N} \tag{2.129}$$

äquivalent sind, trifft auch auf das isenthalp-isobare Ensemble zu. Im thermodynamischen Limit geht das Phasenraumvolumen in eine dünne Schale der Dicke ΔH mit $H \leq \mathscr{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) + pV \leq H + \Delta H$ nahe der Hyperebene $\mathscr{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) + pV = \text{konst.}$ über. Die Frage, welche Definition der Entropie richtig ist, wurde für das mikrokanonische Ensemble in der Literatur intensiv diskutiert, vgl. z. B. [83,103,113,147,153,248]. Während einige Autoren das Phasenraumvolumen verwenden [31,103,113,164,206], wird von anderen die Phasenraumdichte bevorzugt [83,143,147,181,248]. Lustig [149,150,153] untersuchte die Frage, welche Entropiedefinition die beste ist, mit Monte-Carlo-Simulationen im mikrokanonischen Ensemble für das Lennard-Jones-Modellfluid, aber seine Untersuchungen lieferten keine schlüssige Lösung. Wenn makroskopische Eigenschaften im thermodynamischen Limit berechnet werden sollen, ist die Wahl der Entropiedefinition unerheblich. Gleichungen für Zustandsgrößen, basierend auf beiden Definitionen, liefern im thermodynamischen Limit dieselben Ergebnisse, auch wenn sie algebraisch unterschiedlich aufgebaut sind. Gleichungen, die auf der Definition mit dem Phasenraumvolumen basieren, werden im Folgenden mit $\overset{\Omega}{=}$, und solche, die auf der Definition mit der Phasenraumdichte basieren,

mit $\overset{\omega}{=}$ gekennzeichnet. Für die Ableitungen des Logarithmus des Phasenraumvolumens wird die Abkürzung

$$\mathcal{S}_{mn} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial^{m+n}\left(S/k_\mathrm{B}\right)}{\partial H^m \partial p^n} = \frac{\partial^{m+n} \ln \Omega}{\partial H^m \partial p^n}, \qquad m,n = 0,1,2,\ldots \tag{2.130}$$

und für Ableitungen des Logarithmus der Phasenraumdichte die Abkürzung

$$\mathcal{S}_{mn} \overset{\omega}{=} \frac{\partial^{m+n}\left(S/k_\mathrm{B}\right)}{\partial H^m \partial p^n} = \frac{\partial^{m+n} \ln \omega}{\partial H^m \partial p^n}, \qquad m,n = 0,1,2,\ldots \tag{2.131}$$

eingeführt. Wie im NVE-Ensemble werden die Phasenraumfunktionen im NpH-Ensemble durch

$$\Omega_{mn} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial^{m+n}\Omega}{\partial H^m \partial p^n}, \qquad m,n = 0,1,2,\ldots . \tag{2.132}$$

mit den Ableitungen des Phasenraumvolumens definiert, wobei die Sonderfälle $\Omega_{00} = \Omega/\omega$ und $\Omega_{10} = 1$ gelten. Im Gegensatz zu den Phasenraumfunktionen der isothermen Ensembles steht hier nicht das Phasenraumvolumen, sondern die Phasenraumdichte im Nenner, da sie in der allgemeinen Gleichung für Ensemblemittelwerte in den adiabaten Ensembles auftritt. Durch Anwendung der Produktregel auf Gl. (2.132) findet man die beiden Rekursionsformeln

$$\frac{\partial \Omega_{mn}}{\partial H} = \Omega_{m+1,n} - \Omega_{20}\Omega_{mn}, \qquad m+n \geq 1, \tag{2.133}$$

$$\frac{\partial \Omega_{mn}}{\partial p} = \Omega_{m,n+1} - \Omega_{11}\Omega_{mn}, \qquad m+n \geq 1 \tag{2.134}$$

für Ableitungen der Phasenraumfunktionen nach Enthalpie und Druck. Sie können verwendet werden, um Phasenraumfunktionen Ω_{mn} und somit Ableitungen der Entropie $\mathcal{S}_{mn}$ beliebiger Ordnung zu berechnen. Ausgehend von der Entropiedefinition mit dem Phasenraumvolumen, Gl. (2.127), erhält man mit Hilfe der Beziehung $\omega = \partial\Omega/\partial H$ für die erste Ableitung nach der Enthalpie

$$\mathcal{S}_{10} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial H} = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial H} = \frac{\omega}{\Omega}\frac{1}{\omega}\frac{\partial \Omega}{\partial H} = \frac{\omega}{\Omega} = \Omega_{00}^{-1}. \tag{2.135}$$

Analog findet man für die erste Ableitung nach dem Druck

$$\mathcal{S}_{01} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial p} = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial p} = \frac{\omega}{\Omega}\frac{1}{\omega}\frac{\partial \Omega}{\partial p} = \Omega_{00}^{-1}\Omega_{01}. \tag{2.136}$$

Wird stattdessen die Entropie mit der Phasenraumdichte definiert, Gl. (2.128), folgt für

die beiden ersten Ableitungen

$$\mathcal{S}_{10} \overset{\omega}{=} \frac{\partial \ln \omega}{\partial H} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial H} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial H^2} = \Omega_{20} \tag{2.137}$$

und

$$\mathcal{S}_{01} \overset{\omega}{=} \frac{\partial \ln \omega}{\partial p} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial p} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial p \partial H} = \Omega_{11}. \tag{2.138}$$

Ausgehend von den ersten Ableitungen können nun unter Anwendung der Rekursionsformeln Ableitungen beliebiger Ordnung berechnet werden. Die Ableitungen bis zur dritten Ordnung sind in Tab. B.19 aufgeführt. Wegen des Sonderfalls $\Omega_{10} = 1$ vereinfachen sich einige Ausdrücke. Die Gleichungen haben formal denselben funktionalen Aufbau wie die entsprechenden Gleichungen für das mikrokanonische Ensemble.

Die Ableitungen $\mathcal{S}_{mn}$ für beide Definitionen der Entropie stehen in Beziehung und können ineinander überführt werden, da in beiden Formalismen dieselbe Definition der Phasenraumfunktionen verwendet wird. Die Transformationsvorschrift für $\mathcal{S}_{mn}$ von der Definition mit dem Phasenraumvolumen Ω zur der mit der Phasenraumdichte ω lautet

$$\Omega_{mn} \to \Omega_{m+1,n}\Omega_{20}^{-1}. \tag{2.139}$$

Sie kann durch folgende Überlegung gewonnen werden. Die Gleichungen für Ableitungen der Entropie mit der Definition mit dem Phasenraumvolumen haben dieselbe mathematische Struktur wie die Gleichungen mit der Definition mit der Phasenraumdichte. Um die Ableitungen $\mathcal{S}_{mn}$ für die Definition mit Ω durch Phasenraumfunktionen auszudrücken, muss jeder Term $\Omega^{-1}(\partial^{m+n}\Omega/\partial H^m \partial p^n)$ zuvor mit ω erweitert werden, wodurch

$$(\omega/\Omega)\omega^{-1}(\partial^{m+n}\Omega/\partial H^m \partial p^n) = \Omega_{00}^{-1}\Omega_{mn} \tag{2.140}$$

folgt. Bei der Transformation einer Gleichung für die Definition mit der Phasenraumdichte zu einer Gleichungen für die Definition mit dem Phasenraumvolumen muss jeder Term $\omega^{-1}(\partial^{m+n}\omega/\partial H^m \partial p^n)$ durch eine Ableitung von Ω substituiert werden, sodass sich die Ordnung der Ableitung nach der Enthalpie um eins erhöht, da $\omega = \partial\Omega/\partial H$. Somit folgt

$$\omega^{-1}(\partial^{m+1+n}\Omega/\partial H^{m+1}\partial p^n) = \Omega_{m+1,n}. \tag{2.141}$$

Wenn alle Ω_{10} in den Gleichungen für Ableitungen der Entropie $\mathcal{S}_{mn}$ explizit beibehalten werden, ergibt sich die Vorschrift

$$\Omega_{mn} \to \Omega_{m+1,n}, \tag{2.142}$$

weil Ω_{00} in Ω_{10} überführt wird. Da jedoch $\Omega_{10} = 1$ ist, wird in Gl. (2.139) der Faktor Ω_{20}^{-1} benötigt, um die Korrespondenz $\Omega_{10} \to \Omega_{20}$ zu berücksichtigen.

Für die Rücktransformation von Gleichungen für die Definition mit der Phasenraumdichte ω zu Gleichungen mit der Definition mit dem Phasenraumvolumen Ω findet man mit entsprechenden Überlegungen

$$\Omega_{mn} \to \Omega_{m-1,n}\Omega_{00}^{-1} \tag{2.143}$$

mit dem Sonderfall $\Omega_{20} \to \Omega_{00}^{-1}$, da $\Omega_{10} = 1$. Diese Gleichung kann direkt gewonnen werden, indem in der Beziehung $\Omega_{00}^{-1}\Omega_{mn} = \Omega_{m+1,n}$ m durch $m-1$ ersetzt wird.

Die Gibbssche Fundamentalform für die Entropie $S = S(N, p, H)$ lautet [93]

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\mathrm{d}p - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N. \tag{2.144}$$

Wegen der Betrachtung von geschlossenen Systemen gilt $\mathrm{d}N = 0$. Durch Vergleich der Fundamentalform mit dem Differential

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \mathrm{d}H + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \mathrm{d}p \tag{2.145}$$

können, wie in den vorangegangenen Abschnitten, thermodynamische Zustandsgrößen erster Ordnung den ersten Ableitungen des thermodynamischen Potentials zugeordnet werden. Mit den Gl. (2.135) und Gl. (2.136) können sie anschließend durch Phasenraumfunktionen ausgedrückt werden. Die inverse Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = k_\mathrm{B}\mathcal{S}_{10} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}\Omega_{00}^{-1} \tag{2.146}$$

ist die erste Ableitung nach der Enthalpie. Für die Temperatur folgt

$$T \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\Omega_{00}. \tag{2.147}$$

Analog erhält man für das Volumen

$$V = -T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \overset{\Omega}{=} -\frac{\Omega_{00}}{k_\mathrm{B}}k_\mathrm{B}\mathcal{S}_{01} = -\Omega_{01} \tag{2.148}$$

und damit für die Dichte

$$\rho = \frac{N}{V} \overset{\Omega}{=} -N\Omega_{01}^{-1}. \tag{2.149}$$

Die entsprechenden Ausdrücke für die Entropiedefinition mit der Phasenraumdichte, Gl. (2.128), lauten

$$T \overset{\omega}{=} k_{\mathrm{B}}^{-1}\Omega_{20}^{-1}, \tag{2.150}$$

$$V \overset{\omega}{=} -\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1} \tag{2.151}$$

und

$$\rho = \frac{N}{V} \overset{\omega}{=} -\frac{N\Omega_{20}}{\Omega_{11}}. \tag{2.152}$$

Sie findet man unter Anwendung der Transformationsvorschrift, Gl. (2.139), auf die Gln. (2.147) und (2.148). Als nächstes werden Ausdrücke für Ableitungen der Temperatur und des Volumens für beide Entropiedefinitionen der Entropie hergeleitet, die für die Herleitung von Gleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen zweiter Ordnung benötigt werden. Dies gelingt durch Anwendung der Rekursionsformeln, Gl. (2.133) und (2.134), sowie der Transformationsvorschriften, Gl. (2.139) und Gl. (2.143). Die Ergebnisse für die Ableitungen sind in Tab. 2.3 aufgeführt.

Tab. 2.3: Ausdrücke für Ableitungen der Temperatur und des Volumens nach der Enthalpie und dem Druck als Funktion der Phasenraumfunktionen Ω_{mn} für beide Definitionen der Entropie im NpH-Ensemble.

Ableitung	$S \overset{\Omega}{=} k_{\mathrm{B}} \ln \Omega$	$S \overset{\omega}{=} k_{\mathrm{B}} \ln \omega$
$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$	$k_{\mathrm{B}}^{-1}(1 - \Omega_{20}\Omega_{00})$	$k_{\mathrm{B}}^{-1}(1 - \Omega_{30}\Omega_{20}^{-2})$
$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$	$k_{\mathrm{B}}^{-1}(\Omega_{01} - \Omega_{11}\Omega_{00})$	$k_{\mathrm{B}}^{-1}\Omega_{20}^{-1}(\Omega_{11} - \Omega_{21}\Omega_{20}^{-1})$
$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p$	$\Omega_{20}\Omega_{01} - \Omega_{11}$	$\Omega_{20}^{-1}(\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{21})$
$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H$	$\Omega_{11}\Omega_{01} - \Omega_{02}$	$\Omega_{20}^{-1}(\Omega_{21}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{12})$

Im Folgenden werden exemplarisch die isobare Wärmekapazität, der thermische Ausdehnungskoeffizient, der Joule−Thomson-Koeffizient, die isotherme Kompressibilität und der thermischen Druckkoeffizient für die Definition der Entropie mit dem Phasenraumvolumen durch Phasenraumfunktionen ausgedrückt. Für die isobare Wärmekapazität C_p findet

man unter Verwendung des Ausdrucks für die Ableitung $(\partial T/\partial H)_p$ aus Tab. 2.3

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p^{-1} \stackrel{\Omega}{=} k_\mathrm{B}\left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)^{-1}. \tag{2.153}$$

Auf die gleiche Weise ergibt sich für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p \tag{2.154}$$

durch Einsetzen von Gl. (2.153) für die isobare Wärmekapazität, Gl. (2.148) für das Volumen und der Ausdrücke aus Tab. 2.3

$$\alpha_p \stackrel{\Omega}{=} \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)}{\Omega_{01}\left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)}. \tag{2.155}$$

Den Ausdruck für den Joule−Thomson-Koeffizient erhält man im NpH-Ensemble direkt mit dem Ausdruck für die Ableitung $(\partial T/\partial p)_H$ aus Tab. 2.3 zu

$$\mu_\mathrm{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \stackrel{\Omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(\Omega_{01} - \Omega_{00}\Omega_{11}\right). \tag{2.156}$$

Um eine Gleichung für die isotherme Kompressibilität

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{2.157}$$

zu gewinnen, muss die Ableitung $(\partial V/\partial p)_T$ mit der Methode der Jakobi-Determinanten umgeformt werden. Die Anwendung der Methode liefert

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} = \frac{\dfrac{\partial(V,T)}{\partial(H,p)}}{\dfrac{\partial(p,T)}{\partial(H,p)}} \equiv \frac{\begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_H \\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial p}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial p}{\partial p}\right)_H \\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H \end{vmatrix}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H - \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p \frac{\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H}{\left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_p}. \tag{2.158}$$

Der Nenner auf der rechten Seite vereinfacht sich, da $(\partial p/\partial H)_p = 0$ und $(\partial p/\partial p)_H = 1$ ist.

Schließlich folgt unter Verwendung der Ausdrücke in Tab. 2.3

$$\beta_T \overset{\Omega}{=} \Omega_{11} - \frac{\Omega_{02}}{\Omega_{01}} - \left(\Omega_{20} - \frac{\Omega_{11}}{\Omega_{01}}\right) \frac{\Omega_{01} - \Omega_{00}\Omega_{11}}{1 - \Omega_{00}\Omega_{20}}. \tag{2.159}$$

Analog ergibt sich für den isochoren thermischen Druckkoeffizienten mit

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\dfrac{\partial(p,V)}{\partial(H,p)}}{\dfrac{\partial(T,V)}{\partial(H,p)}} \equiv \frac{\begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial p}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial p}{\partial p}\right)_H \\ \left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_H \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H \\ \left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_p & \left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_H \end{vmatrix}} \tag{2.160}$$

die Gleichung

$$\gamma_V = -\frac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_H - \left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_p \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H}$$

$$\overset{\Omega}{=} \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)}{\left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{11}\Omega_{01} - \Omega_{02}\right) + \left(\Omega_{01} - \Omega_{00}\Omega_{11}\right)\left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)}. \tag{2.161}$$

Alle hier hergeleiteten Ausdrücke und Ausdrücke für weitere thermodynamische Eigenschaften sind in den Tab. B.20 und B.21 für beide Definitionen der Entropie aufgeführt.

Analog zum mikrokanonischen Ensemble wird das Phasenraumvolumen für Systeme mit sphärischen Teilchen im NpH-Ensemble durch

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^\infty \int\int \frac{N}{V}\, \Theta(H - \mathscr{H} - pV)\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V \tag{2.162}$$

definiert, wobei $\mathscr{H} = K + U$ die Hamilton-Funktion des mikrokanonischen Ensembles ist. Wie beim NpT-Ensemble, vgl. Abschnitt 2.3 [13, 41, 42, 102], wird der Skalierungsfaktor N/V eingeführt, der bei isobaren Ensembles aufgrund der zusätzlichen Integration über das Volumen notwendig ist, um das Phasenraumvolumen dimensionslos darzustellen. Die Phasenraumdichte des NpH-Ensembles $\omega = \partial\Omega/\partial H$ folgt durch Ableiten von Gl. (2.162)

nach der Enthalpie zu

$$\omega = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^\infty \int\int \frac{N}{V}\, \delta(H - \mathscr{H} - pV)\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V. \tag{2.163}$$

Ausgehend von diesen beiden Gleichungen können die Phasenraumfunktionen des NpH-Ensembles nun durch Ensemblemittelwerte ausgedrückt werden. Wie beim mikrokanonischen Ensemble wird vorausgesetzt, dass die potentielle Energie eine reine Funktion der Teilchenkoordinaten bzw. der Abstände zwischen den Teilchen ist. Unter dieser Annahme können die Integrale über die Impulse analytisch gelöst werden. Zur Berechnung der Integrale wird wieder die Methode der Laplace-Transformation nach Pearson *et al.* [206] angewendet. Die Laplace-Transformation des Phasenraumvolumens, Gl. (2.162), bezüglich der Enthalpie liefert

$$\mathscr{L}_H(\Omega) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^\infty \int\int \frac{N}{V} \frac{1}{s} \exp\left[-s\left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i^2/2m + U + pV\right)\right] \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V. \tag{2.164}$$

Im Bildbereich sind die Integrale über die Impulskomponenten Integrale über Gaußsche Glockenkurven. Die Integration über alle Impulskomponenten ergibt

$$\mathscr{L}_H(\Omega) = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_0^\infty \int \frac{N}{V} \left(\frac{1}{s}\right)^{3N/2+1} e^{-s(U+pV)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V. \tag{2.165}$$

Die Rücktransformation liefert

$$\Omega = \frac{N}{N!\, h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^\infty \int V^{-1} \left(H - U - pV\right)^{3N/2} \Theta\left(H - U - pV\right)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V, \tag{2.166}$$

wobei die Rekursionsformel $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ [195] für die Γ-Funktion $\Gamma(x)$ verwendet wurde. Auf dieselbe Weise erhält man für die Phasenraumdichte

$$\omega = \frac{N}{N!\, h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \int_0^\infty \int V^{-1} \left(H - U - pV\right)^{3N/2-1} \Theta\left(H - U - pV\right)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V. \tag{2.167}$$

Im Folgenden wird die Abkürzung

$$C_{NpH} = \frac{N}{N!\, h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \tag{2.168}$$

für den Faktor vor dem Integral verwendet, um die Ausdrücke übersichtlicher zu gestalten. Die Definition des Ensemblemittelwertes einer beliebigen Größe A lautet analog zur

Definition im mikrokanonischen Ensemble, vgl. Abschnitt 2.2,

$$\langle A \rangle = \frac{C_{NpH}}{\omega} \int_0^\infty \int A\, V^{-1} (H - U - pV)^{3N/2-1} \Theta(H - U - pV)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V. \tag{2.169}$$

Um Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen zu finden, werden die entsprechenden Ableitungen des Phasenraumvolumens, Gl. (2.132), gebildet und mit der allgemeinen Darstellung für Ensemblemittelwerte, Gl. (2.169), verglichen. Für die Phasenraumfunktion $\Omega_{00} = \Omega/\omega$ ergibt sich auf diese Weise

$$\begin{aligned} \Omega_{00} &= \frac{C_{NpH}}{\omega} \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^\infty \int V^{-1} \left(H - U - pV\right)^{3N/2} \Theta(H - U - pV)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V \\ &= \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \langle H - U - pV \rangle \,. \end{aligned} \tag{2.170}$$

Für die Phasenraumfunktion $\Omega_{01} = \omega^{-1} (\partial\Omega/\partial p)_H$ folgt

$$\begin{aligned} \Omega_{01} &= \frac{C_{NpH}}{\omega} \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^\infty \int V^{-1} \frac{3N}{2} (H - U - pV)^{3N/2-1} (-V) \Theta(H - U - pV)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V \\ &= -\langle V \rangle \,. \end{aligned} \tag{2.171}$$

Auf analoge Weise können Ausdrücke für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung gewonnen werden. Ausdrücke für Phasenraumfunktionen bis zur dritten Ordnung sind in Tab. B.22 aufgeführt. Eine allgemeine Gleichung für Phasenraumfunktionen des NpH-Ensembles kann zu

$$\Omega_{mn} = \mathcal{P}_{m+n}^{-3N/2} \left\langle \left(\frac{H - U - pV}{3N/2} \right)^{1-m-n} (-V)^n \right\rangle \tag{2.172}$$

formuliert werden. Der funktionale Aufbau der Pochhammer-Polynome $\mathcal{P}_x^X$ [195] ist in Anhang B.8 erläutert. Sie berücksichtigen die Koeffizienten, die bei jeder Differenzierung nach H und p entstehen. Es sei darauf hingewiesen, dass für die kinetische Energie $K = H - U - pV > 0$ gilt und die Phasenraumfunktionen keine Polstellen aufweisen. Wie bereits für das NpT-Ensemble in Abschnitt 2.3 erläutert, treten bei den isobaren Ensembles in den Phasenraumfunktionen keine Ableitungen der potentiellen Energie nach dem Volumen auf, was sowohl den Aufwand für die Implementierung von Potentialmodellen als auch die Rechenzeit von molekularen Simulationen reduziert.

Wenn die Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen in die Gleichungen für die thermodynamischen Zustandsgrößen eingesetzt werden, entstehen Ausdrücke, die nur Mittelwerte von Kombinationen der kinetischen Energie $K = H - U - pV$ und des Volumens

V enthalten. Es ergeben sich die folgenden Gleichungen für die isobare Wärmekapazität

$$C_p \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B} \left[1 - \left(1 - \frac{2}{3N}\right) \langle K \rangle \left\langle K^{-1} \right\rangle\right]^{-1}, \tag{2.173}$$

den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B} \frac{\left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\langle K^{-1} V \rangle - \langle K^{-1} \rangle \langle V \rangle\right)}{\langle V \rangle \left[1 - \left(1 - \frac{2}{3N}\right) \langle K \rangle \langle K^{-1} \rangle\right]} \tag{2.174}$$

und die isentrope Kompressibilität

$$\beta_S \overset{\Omega}{=} \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\left\langle K^{-1} \right\rangle \langle V \rangle - 2 \left\langle K^{-1} V \right\rangle + \frac{\langle K^{-1} V^2 \rangle}{\langle V \rangle}\right) \tag{2.175}$$

unter Verwendung der Entropiedefinition mit dem Phasenraumvolumen. Diese Gleichungen stimmen mit denen aus der Literatur von Ray und Graben [217] überein und werden durch die in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichungen für weitere thermodynamische Zustandsgrößen, wie der isochoren Wärmekapazität, der isothermen Kompressibilität oder der Schallgeschwindigkeit, vervollständigt.

2.6 Die großadiabaten Ensembles

Neben dem mikrokanonischen (NVE) Ensemble und dem isenthalp-isobaren (NpH) Ensemble existieren noch zwei weitere adiabate Ensembles unter den acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik [93]. Im Jahr 1981 formulierten Ray *et al.* das groß-isochor-adiabate (μVL) Ensemble durch Transformation des großkanonischen Ensembles [213]. In diesem ersten offenen adiabaten Ensemble sind das chemische Potential μ, das Volumen V und die Größe $L = E - \mu N$ die unabhängigen Variablen. Die Größe L wurde 1956 von Hill eingeführt und daher von Ray *et al.* als Hill-Funktion bezeichnet.

Çağin und Pettitt entwickelten eine Methode für molekulardynamische Simulationen in offenen Systemen (GCMD) im großkanonischen und μVL-Ensemble [33, 34]. Für das μVL-Ensemble gaben sie außerdem Ausdrücke zur Berechnung der isentropen Kompressibilität, der isochoren Wärmekapazität und des Grüneisenparameters bei konstantem chemischen Potential an [33]. Die Simulationsmethode wurde anschließend von Pettitt und Mitarbeitern detailliert für das großkanonische Ensemble untersucht und ausgebaut, um den Referenzzustand und den Idealanteil für das chemische Potential korrekt zu berücksichtigen [154, 275].

Das vierte adiabate Ensemble, das groß-isobar-adiabate (μpR) Ensemble, wurde 1990 von Ray und Graben vorgeschlagen [219]. Im μpR-Ensemble wird neben dem chemischen Potential μ und dem Druck p die nach Ray benannte Ray-Funktion $R = E - \mu N + pV$ als unabhängige Variable vorgegeben. Dieses Ensemble steht über die in Abschnitt 2.2 erläuterten Legendre- und Laplace-Transformationen in Verbindung mit dem generalisierten (μpT) Ensemble. Ray und Graben gaben Gleichungen zur Berechnung der isobaren Wärmekapazität, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der isentropen Kompressibilität an. Später wurde ein Monte-Carlo-Simulationsalgorithmus von Ray und Wolf vorgeschlagen [221, 222]. Ray und Wolf wiesen auch auf das Alleinstellungsmerkmal des groß-isobar-adiabaten Ensembles hin, Simulationen offener Systeme bei vorgegebenem Druck zu ermöglichen, da beim generalisierten Ensemble, in dem Temperatur, Druck und chemisches Potential die unabhängigen Variablen sind, keine extensive Zustandsgröße zur Festlegung der Systemgröße vorgegeben wird und es infolgedessen nicht sinnvoll simuliert werden könne [222]. In einer weiteren Arbeit veröffentlichten Graben und Ray eine vereinheitlichte Darstellung für die vier adiabaten Ensembles [92]. Alle vier Ensembles haben gemeinsam, dass die Entropie S das thermodynamische Potential ist. Escobedo beschrieb 2005 einen vereinheitlichten Ansatz für die adiabaten Ensembles [71], mit dem fortgeschrittene Monte-Carlo-Methoden, wie Multihistogram-Reweighting, Replica-Exchange-Methoden und erweiterte Ensembletechniken in Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen für adiabate Ensembles integriert werden können. Desgranges und Delhommelle [53] wiesen darauf hin, dass die Entropie im μpR-Ensemble direkt mit der Beziehung $\langle S \rangle = R / \langle T \rangle$ berechnet werden könne. Außerdem nutzten Desgranges und Delhommelle Monte-Carlo-Simulationen im μpR-Ensemble, um das Verdampfungsgleichgewicht von Argon und Kupfer im T-s-Diagramm zu untersuchen [53].

Wie für das NVE- und das NpH-Ensemble werden auch für das μVL-Ensemble und das μpR-Ensemble ein Phasenraumvolumen $\Omega(\mu, V, L)$ bzw. $\Omega(\mu, p, R)$ und eine Phasenraumdichte $\omega(\mu, V, L)$ bzw. $\omega(\mu, p, R)$ definiert. Die formale Herleitung zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen wird im Folgenden für das μVL-Ensemble vorgestellt. Die Ergebnisse sind direkt auf das μpR-Ensemble übertragbar, indem das Volumen gegen den Druck und die Hill-Funktion gegen die Ray-Funktion ausgetauscht werden. Analog zum mikrokanonischen und isenthalp-isobaren Ensemble fungieren die beiden Definitionen der Entropie

$$S \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B} \ln \Omega(\mu, V, L) \tag{2.176}$$

und

$$S \overset{\omega}{=} k_\mathrm{B} \ln \omega(\mu, V, L) \tag{2.177}$$

als Startpunkt, die auch in im μVL-Ensemble und μpR-Ensemble im thermodynamischen Limit konvergieren. Für Ableitungen der dimensionslosen Entropie werden die abkürzenden Schreibweisen

$$\mathcal{S}_{mno} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial^{m+n+o}\left(S/k_\mathrm{B}\right)}{\partial L^m \partial V^n \partial \mu^o} = \frac{\partial^{m+n+o} \ln \Omega}{\partial L^m \partial V^n \partial \mu^o}, \qquad m,n,o = 0,1,2,\ldots \tag{2.178}$$

$$\mathcal{S}_{mno} \overset{\omega}{=} \frac{\partial^{m+n+o}\left(S/k_\mathrm{B}\right)}{\partial L^m \partial V^n \partial \mu^o} = \frac{\partial^{m+n} \ln \omega}{\partial L^m \partial V^n \partial \mu^o}, \qquad m,n,o = 0,1,2,\ldots \tag{2.179}$$

eingeführt, die gegenüber dem NpH-Ensemble auch die Differenzierung nach der dritten unabhängigen Variablen des Ensembles, dem chemischen Potential, berücksichtigt. Die Phasenraumfunktionen werden durch

$$\Omega_{mno} = \frac{1}{\omega} \frac{\partial^{m+n+o}\Omega}{\partial L^m \partial V^n \partial \mu^o}, \qquad m,n,o = 0,1,2,\ldots \tag{2.180}$$

definiert, wobei der Sonderfall $\Omega_{100} = 1$ gilt. Durch Anwendung der Produktregel lassen sich, wie beim großkanonischen Ensemble, drei Rekursionsformeln

$$\frac{\partial \Omega_{mno}}{\partial L} = \Omega_{m+1,n,o} - \Omega_{200}\Omega_{mno}, \qquad m+n+o \geq 1, \tag{2.181}$$

$$\frac{\partial \Omega_{mno}}{\partial V} = \Omega_{m,n+1,o} - \Omega_{110}\Omega_{mno}, \qquad m+n+o \geq 1 \tag{2.182}$$

und

$$\frac{\partial \Omega_{mno}}{\partial \mu} = \Omega_{m,n,o+1} - \Omega_{101}\Omega_{mno}, \qquad m+n+o \geq 1 \tag{2.183}$$

finden, um Ableitungen von Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung leicht zu berechnen. Für die erste Ableitung der dimensionslosen Entropie nach der Hill-Funktion für die Definition der Entropie mit dem Phasenraumvolumen ergibt sich

$$\mathcal{S}_{100} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial L} = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial L} = \frac{\omega}{\Omega} = \Omega_{000}^{-1} \tag{2.184}$$

unter Beachtung von Gl. (2.180) und der Beziehung

$$\omega(\mu, V, L) = \frac{\partial \Omega(\mu, V, L)}{\partial L}. \tag{2.185}$$

Analog findet man die Ausdrücke für die Ableitung nach dem Volumen

$$\mathcal{S}_{010} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{1}{\Omega}\frac{\omega}{\omega}\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \Omega_{000}^{-1}\Omega_{010} \tag{2.186}$$

und für die Ableitung nach dem chemischen Potential

$$\mathcal{S}_{001} \overset{\Omega}{=} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \mu} = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{1}{\Omega}\frac{\omega}{\omega}\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \Omega_{000}^{-1}\Omega_{001}. \tag{2.187}$$

Wird die Definition der Entropie mit der Phasenraumdichte verwendet, erhält man die Ausdrücke

$$\mathcal{S}_{100} \overset{\omega}{=} \frac{\partial \ln \omega}{\partial L} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial L} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial L^2} = \Omega_{200}, \tag{2.188}$$

$$\mathcal{S}_{010} \overset{\omega}{=} \frac{\partial \ln \omega}{\partial V} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial V} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial L} = \Omega_{110} \tag{2.189}$$

und

$$\mathcal{S}_{001} \overset{\omega}{=} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \mu} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial \mu} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial L} = \Omega_{101}. \tag{2.190}$$

In Übereinstimmung mit dem mikrokanonischen und dem isenthalp-isobaren Ensemble sind die Ausdrücke für die Ableitungen der Entropie durch Phasenraumfunktionen für beide Entropiedefinitionen miteinander verknüpft und können ineinander transformiert werden. Die Transformation stützt sich dabei auf dieselbe Begründung, die in Abschnitt 2.5 für das NpH-Ensemble vorgestellt wurde. Die Transformation einer Gleichung mit der Definition der Entropie mit dem Phasenraumvolumen in eine Gleichung für die Definition mit der Phasenraumdichte lautet

$$\Omega_{mno} \rightarrow \Omega_{m+1,n,o}\Omega_{200}^{-1}. \tag{2.191}$$

Die Rücktransformation erfolgt mit

$$\Omega_{mno} \rightarrow \Omega_{m-1,n,o}\Omega_{000}^{-1}. \tag{2.192}$$

Die Ergebnisse der Ableitungen der dimensionslosen Entropie für beide Definitionen sind in Tab. B.23 für das μVL-Ensemble bis zur dritten Ordnung aufgeführt, die, wie oben beschrieben, auf das μpR-Ensemble übertragen werden können. Mit $\Omega_{100} = 1$ vereinfachen sich einige Ausdrücke. Um Gleichungen für Zustandsgrößen, die mit ersten Ableitungen der Entropie zusammenhängen, zu generieren, wird die Gibbssche Fundamentalform der Entropie $S = S(\mu, V, L)$ für das μVL-Ensemble

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{1}{T}\right)_{V,\mu} \mathrm{d}L + \left(\frac{p}{T}\right)_{L,\mu} \mathrm{d}V + \left(\frac{N}{T}\right)_{L,V} \mathrm{d}\mu \tag{2.193}$$

herangezogen [93]. Im Folgenden werden Ausdrücke und Gleichungen für die Definition der Entropie mit dem Phasenraumvolumen hergeleitet. Diese Gleichungen können in Gleichungen für Definition der Entropie mit der Phasenraumdichte mit Gl. (2.191) übertragen werden. Für die inverse Temperatur gilt

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}\frac{1}{\Omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial L}\right)_{V,\mu} = k_\mathrm{B}\frac{\omega}{\Omega} = k_\mathrm{B}\Omega_{000}^{-1} = k_\mathrm{B}\mathcal{S}_{100}, \tag{2.194}$$

sodass man für die Temperatur

$$T \overset{\Omega}{=} \frac{\Omega_{000}}{k_\mathrm{B}} \tag{2.195}$$

erhält. Für den Druck folgt

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\Omega}{=} \frac{\Omega}{k_\mathrm{B}\omega}\frac{k_\mathrm{B}}{\Omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{L,\mu} = \frac{1}{\omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{L,\mu} = \Omega_{010}. \tag{2.196}$$

Die Teilchenzahl des Systems wird durch

$$N = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\Omega}{=} \frac{1}{\omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{L,V} = \Omega_{001} \tag{2.197}$$

berechnet. Damit können im nächsten Schritt Ausdrücke für Ableitungen der Temperatur, des Drucks und der Teilchenzahl mit den Rekursionsformeln, Gl. (2.191) und Gl. (2.192), berechnet werden. Diese Ausdrücke sind in Tab. B.24 aufgeführt.

Beim Herleiten von Ausdrücken für thermodynamische Zustandsgrößen im groß-isochor-adiabaten Ensemble muss stets mindestens einmal die Methode der Jakobi-Determinanten [181] angewendet werden, um Ableitungen bei konstantem chemischen Potential in Ableitungen bei konstanter Teilchenzahl zu transformieren. Ist eine Größe darüber hinaus nicht bei konstantem Volumen, sondern konstantem Druck definiert, muss die Methode ein weiteres Mal angewendet werden, um Ableitungen bei konstantem Druck in Ableitungen bei konstantem Volumen umzurechnen, wodurch die Komplexität der Ausdrücke für die Zustandsgrößen ansteigt. Zunächst wird die isochore Wärmekapazität behandelt. Es ergibt sich die Darstellung

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_{L,V}}{\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V}} \tag{2.198}$$

durch partielle Ableitungen, die sich mit $E = L + \mu N$ zu

$$C_{V,N} = \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - N\left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}}{\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V}} \tag{2.199}$$

vereinfacht. Für den thermischen Druckkoeffizienten ergibt sich analog

$$\gamma_{V,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{L,V}}{\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V}}. \tag{2.200}$$

Bei der Herleitung einer Gleichung für die isotherme Kompressibilität muss die Methode der Jakobi-Determinanten in zwei Schritten angewendet werden. Damit findet man

$$\begin{aligned}\beta_{T,N}^{-1} = -V \Bigg\{ & \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{L,\mu} + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{L,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V}\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{L,\mu}\right]}{\left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V}} \\ & + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{L,V}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{L,\mu} - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{L,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\right]}{\left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V} - \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V}} \Bigg\}\end{aligned} \tag{2.201}$$

für die inverse isotherme Kompressibilität. Mit den Ausdrücken für diese drei Zustandsgrößen können weitere Zustandsgrößen mit den allgemeinen thermodynamischen Beziehungen in Tab. B.1 berechnet werden.

Um Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen zu erhalten, werden erneut Ableitungen des Phasenraumvolumens mit einer allgemeinen Gleichung für Ensemblemittelwerte verglichen. Im μVL-Ensemble treten in diesen Ausdrücken Mittelwerte von Kombinationen der kinetischen Energie $K = L - U + \mu N$, Ableitungen des Potentials nach dem Volumen $\partial^n U/\partial V^n$ und der Teilchenzahl N auf. Das Phasenraumvolumen des μVL-Ensembles ist für sphärische Teilchen durch

$$\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int\int \Theta\left(L - \mathscr{H} + \mu N\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.202}$$

definiert. Erneut wird unter der Annahme, dass die potentielle Energie eine reine Funktion der Partikelabstände ist, die Integration über alle Impulse mit Hilfe der Laplace-Transformationsmethode von Pearson *et al.* [206] durchgeführt. Nach Einführung dimensionsloser Ortskoordinaten gemäß $r' = rV^{-1/3}$ erhält man

$$\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)} \int V^N (L - U + \mu N)^{3N/2} \, \Theta(L - U + \mu N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}. \tag{2.203}$$

Die Phasenraumdichte findet man durch Ableiten nach der Hill-Funktion L

$$\omega = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \int V^N (L - U + \mu N)^{3N/2-1} \, \Theta(L - U + \mu N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}, \tag{2.204}$$

wobei die Rekursionsformel $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right) = \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}\right)$ für die Γ-Funktion genutzt wurde [195]. Im Gegensatz zu den geschlossenen Systemen wird hier keine Konstante $C_{\mu VL}$, sondern ein teilchenzahlabhängiger Parameter

$$C_{\mu VL}(N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \tag{2.205}$$

definiert, da die Teilchenzahl in jedem Summanden unterschiedlich ist. Der Ensemblemittelwert einer beliebigen Größe A wird im μVL-Ensemble durch

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N) \int A \, V^N (L - U + \mu N)^{3N/2-1} \, \Theta(L - U + \mu N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}}{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N) \int V^N (L - U + \mu N)^{3N/2-1} \, \Theta(L - U + \mu N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}} \tag{2.206}$$

definiert. Durch Vergleich von Ableitungen des Phasenraumvolumens mit Gl. (2.206) können Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen gewonnen werden. Auf diese Weise ergibt sich für die Phasenraumfunktion Ω_{000} der Ausdruck

$$\Omega_{000} = \frac{\Omega}{\omega} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N) \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int V^N (L - U + \mu N)^{3N/2} \, \Theta(L - U + \mu N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}}{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N) \int V^N (L - U + \mu N)^{3N/2-1} \, \Theta(L - U + \mu N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r'}}$$

$$= \left\langle \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} (L - U + \mu N) \right\rangle. \tag{2.207}$$

Im Gegensatz zu den isothermen Ensembles ist die Phasenraumfunktion Ω_{100} nicht gleich eins, da in der Definition der Phasenraumfunktionen die Phasenraumdichte und nicht das Phasenraumvolumen im Nenner steht. Stattdessen nimmt die Phasenraumfunktion Ω_{100}

den Wert eins an. Für die erste partielle Ableitung nach dem Volumen folgt

$$\Omega_{010} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial\Omega}{\partial V} = \frac{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N)\left(\frac{3N}{2}\right)^{-1}\int NV^{N-1}\left(L-U+\mu N\right)^{3N/2}\Theta\left(L-U+\mu N\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N)\int V^{N}\left(L-U+\mu N\right)^{3N/2-1}\Theta\left(L-U+\mu N\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}$$

$$+\frac{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N)\left(\frac{3N}{2}\right)^{-1}\int V^{N}\frac{3N}{2}\left(L-U+\mu N\right)^{3N/2-1}\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)\Theta\left(L-U+\mu N\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N)\int V^{N}\left(L-U+\mu N\right)^{3N/2-1}\Theta\left(L-U+\mu N\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}$$

$$= \frac{\left\langle N\left(\frac{3N}{2}\right)^{-1}\left(L-U+\mu N\right)\right\rangle}{V} - \left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$= \frac{2}{3V}\left\langle L-U+\mu N\right\rangle - \left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$= \frac{2}{3V}\left\langle K\right\rangle - \left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle. \tag{2.208}$$

Dieser Ausdruck hat die gleiche Struktur wie die Ausdrücke in den mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Ensembles. Er setzt sich aus einem Idealanteil und dem Mittelwert der Volumenableitung der potentiellen Energie zusammen. Die erste Ableitung nach dem chemischen Potential

$$\Omega_{001} = \frac{1}{\omega}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = \frac{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N)\left(\frac{3N}{2}\right)^{-1}\int V^{N}\frac{3N^2}{2}\left(L-U+\mu N\right)^{3N/2-1}\Theta\left(L-U+\mu N\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu VL}(N)\int V^{N}\left(L-U+\mu N\right)^{3N/2-1}\Theta\left(L-U+\mu N\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}$$

$$= \left\langle N\right\rangle \tag{2.209}$$

ist die mittlere Teilchenzahl. Wird dieses Vorgehen weiter fortgesetzt, können Ausdrücke für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung berechnet werden. Die Ausdrücke bis einschließlich zur dritten Ordnung sind in Tab. B.25 aufgeführt. Ausgehend von den allgemeinen Gleichungen für beliebige Phasenraumfunktionen im mikrokanonischen und großkanonischen Ensemble, lässt sich für das μVL-Ensemble die allgemeine Gleichung

$$\Omega_{mno} = \left\langle\left(\frac{N}{V}\right)^{n} N^{o}\left\{\mathcal{P}_{n}^{-N}\mathcal{P}_{m+o}^{-3N/2}\left[\frac{\left(L-U+\mu N\right)}{3N/2}\right]^{1-m-o} + \left(1-\delta_{0n}\right)\sum_{i=1}^{n}\binom{n}{i}\right.$$

$$\left.\times\,\mathcal{P}_{n-i}^{-N}\sum_{l=1}^{i}\mathcal{P}_{m+l+o}^{-3N/2}\frac{1}{N^{i-l}}\left[\frac{\left(L-U+\mu N\right)}{3N/2}\right]^{1-m-l-o}\sum_{k=1}^{k_{\max}(i,l)} c_{ilk}\frac{V^{i}\mathcal{W}_{ilk}}{N^{l}}\right\}\right\rangle \tag{2.210}$$

aufbauen. Die Pochhammer-Polynome $\mathcal{P}_x^X$ [195] sind im Anhang B.8 erläutert. Sie werden verwendet, um die Terme, die durch Differenzieren des Terms $(L - U + \mu N)^{3N/2-1}$ entstehen, kompakt zu schreiben. Für die zusätzlichen Terme, die durch die Volumenableitungen entstehen, wird das Kronecker-Delta δ_{0n} mit

$$\delta_{0n} = 1 \quad \text{für} \quad n = 0 \qquad \text{und} \qquad \delta_{0n} = 0 \quad \text{für} \quad n \neq 0 \tag{2.211}$$

genutzt. Durch $\mathcal{W}_{ilk}$ werden Kombinationen aus partiellen Ableitungen des Potentials nach dem Volumen abgekürzt. Der Aufbau der $\mathcal{W}_{ilk}$ und die multinomialen Koeffizienten c_{ilk} [2] werden im Anhang B.8 erläutert. Wie in den anderen isochoren Ensembles treten in den Ausdrücken für Phasenraumfunktionen Volumenableitungen der potentiellen Energie auf, was den Rechenzeitbedarf für ihre Berechnung gegenüber isobaren Ensembles erhöht.

Im groß-isobar-adiabaten (μpR) Ensemble wird als extensive unabhängige Größe die Ray-Funktion $R = E + pV - \mu N$ vorgegeben. Die formale Darstellung der Ableitungen des thermodynamischen Potentials $S = S(\mu, p, R)$, der Phasenraumfunktionen und der Rekursionsformeln erfolgt analog zum μVL-Ensemble. Das vollständige Differential

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{1}{T}\right)_{p,\mu} \mathrm{d}R - \left(\frac{V}{T}\right)_{R,\mu} \mathrm{d}p + \left(\frac{N}{T}\right)_{R,p} \mathrm{d}\mu \tag{2.212}$$

bildet wiederum den Ausgangspunkt für die Herleitung von Ausdrücken für thermodynamische Zustandsgrößen erster Ordnung. Über die inverse Temperatur

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{R,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_{R,\mu} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B} \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial R}\right)_{p,\mu} = k_\mathrm{B} \frac{\omega}{\Omega} = k_\mathrm{B} \Omega_{000}^{-1} = k_\mathrm{B} \mathcal{S}_{100}$$

wird die Gleichung

$$T \overset{\Omega}{=} \frac{\Omega_{000}}{k_\mathrm{B}} \tag{2.213}$$

für die Temperatur gewonnen. Auf gleiche Weise folgen für das Volumen

$$V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{R,\mu} \overset{\Omega}{=} -\frac{\Omega}{k_\mathrm{B}\omega} \frac{k_\mathrm{B}}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial p}\right)_{R,\mu} = -\frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial p}\right)_{R,\mu} = -\Omega_{010} \tag{2.214}$$

und die Teilchenzahl

$$N = T \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{R,V} \overset{\Omega}{=} \frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{R,V} = \Omega_{001}. \tag{2.215}$$

Zur Berechnung von thermodynamischen Zustandsgrößen zweiter Ordnung ist es im μpR-Ensemble ebenfalls erforderlich, für jede Größe mindestens einmal die Methode der Jakobi-

Determinanten anzuwenden, um Ableitungen bei konstantem chemischen Potential in Ableitungen bei konstanter Teilchenzahl umzurechnen. Für die isobare Wärmekapazität erhält man

$$C_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial H}{\partial \mu}\right)_{R,p}}{\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{R,p}}$$
$$= \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - N\left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}}{\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{R,p}}. \tag{2.216}$$

Der funktionale Aufbau dieser Gleichung entspricht dem der isochoren Wärmekapazität im groß-isochor-adiabaten Ensemble. Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten gilt

$$\alpha_{p,N} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{R,p}}{\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{R,p}}. \tag{2.217}$$

Diese Gleichung ist analog zu der des thermischen Druckkoeffizienten im μVL-Ensemble aufgebaut. Dementsprechend lässt sich die inverse isotherme Kompressibilität durch

$$\beta_{T,N} = -\frac{1}{V}\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{R,\mu} + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{R,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{R,p}\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{R,\mu}\right]}{\left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p}}\right.$$
$$\left. + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{R,p}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{R,\mu} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{R,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\right]}{\left(\frac{\partial N}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{R,p} - \left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{p,\mu}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{R,p}}\right\} \tag{2.218}$$

darstellen. Mit diesen drei Größen können weitere Zustandsgrößen über die allgemeinen thermodynamischen Beziehungen in Tab. B.1 berechnet werden.

Die Gleichung für das Phasenraumvolumen

$$\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^{\infty}\int \frac{N}{V}\Theta\left(R - \mathscr{H} - pV + \mu N\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V \tag{2.219}$$

berücksichtigt, wie beim NpT- und NpH-Ensemble, die Integration über das Volumen sowie die Volumenskalierung durch den Faktor N/V für Simulationen mit periodischen Randbedingungen. Die Integration mit der Laplace-Transformationsmethode liefert unter Verwendung von dimensionslosen Ortskoordinaten $r' = rV^{-1/3}$

$$\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(R - U - pV + \mu N\right)^{3N/2} \Theta\left(K\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'} \, \mathrm{d}V \tag{2.220}$$

für das Phasenraumvolumen und

$$\omega = \sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(R - U - pV + \mu N\right)^{3N/2-1} \Theta\left(K\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'} \, \mathrm{d}V \tag{2.221}$$

für die Phasenraumdichte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Abkürzung

$$C_{\mu pR}(N) = \frac{N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma\left(3N/2\right)} \tag{2.222}$$

eingeführt und $\Theta\left(R - U - pV + \mu N\right) = \Theta\left(K\right)$ verwendet, wobei $K = R - U - pV + \mu N$ die kinetische Energie ist. Der Ensemblemittelwert einer beliebigen Größe A ist analog zu denen in den zuvor behandelten Ensembles definiert, vgl. z. B. Gl. (2.206). Durch Vergleich der Ableitungen des Phasenraumvolumens wird der Ausdruck

$$\begin{aligned} \Omega_{000} = \frac{\Omega}{\omega} &= \frac{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(R - U - pV + \mu N\right)^{3N/2} \Theta\left(K\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'} \, \mathrm{d}V}{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(R - U - pV + \mu N\right)^{3N/2-1} \Theta\left(K\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'} \, \mathrm{d}V} \\ &= \left\langle \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \left(R - U - pV + \mu N\right) \right\rangle \end{aligned} \tag{2.223}$$

für die Phasenraumfunktion Ω_{000} bestimmt. Für die erste partielle Ableitung nach dem Druck erhält man

$$\begin{aligned} \Omega_{010} &= \frac{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(-\frac{3NV}{2}\right) \left(R - U - pV + \mu N\right)^{3N/2-1} \Theta\left(K\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'} \, \mathrm{d}V}{\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(R - U - pV + \mu N\right)^{3N/2-1} \Theta\left(K\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'} \, \mathrm{d}V} \\ &= \langle -V \rangle \end{aligned} \tag{2.224}$$

und für die erste Ableitung nach dem chemischen Potential ergibt sich

$$\Omega_{001} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \int_0^{\infty} \int V^{N-1} \left(\frac{3N}{2}\right) (R - U - pV + \mu N)^{3N/2-1} \; N \, \Theta(K) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \, \mathrm{d}V}{\sum_{N=0}^{\infty} C_{\mu pR}(N) \int_0^{\infty} \int V^{N-1} (R - U - pV + \mu N)^{3N/2-1} \, \Theta(K) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \, \mathrm{d}V}$$
$$= \langle N \rangle \,. \tag{2.225}$$

Im μpR-Ensemble enthalten die Phasenraumfunktionen Kombinationen aus der kinetischen Energie $K = R - U - pV + \mu N$, dem Volumens V und der Teilchenzahl N. Die Ausdrücke zur Berechnung der Phasenraumfunktionen bis zur dritten Ordnung sind in Tab. B.26 aufgeführt. Ausgehend von den allgemeinen Gleichungen für Phasenraumfunktionen im NpT-Ensemble und im mikrokanonischen Ensemble lässt sich für das μpR-Ensemble die allgemeine Gleichung

$$\Omega_{mno} = \left\langle \mathcal{P}_{m+n+o}^{-3N/2} \left(\frac{R - U - pV + \mu N}{3N/2} \right)^{1-m-n-o} (-V)^n N^o \right\rangle \tag{2.226}$$

für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung aufbauen. Der Aufbau der Pochhammer-Polynome $\mathcal{P}_x^X$ ist in Anhang B.8 erläutert. Da in diesem Ensemble keine Volumenableitungen gebildet werden und die Produkt- und Kettenregel bei der Differenzierung nach dem Druck nicht angewendet werden müssen, ist die Gleichung weniger komplex als die Gleichung für das μVL-Ensemble.

2.7 Das generalisierte Ensemble

Als letztes der acht grundlegenden Ensembles wird das von Guggenheim [97] eingeführte generalisierte (μpT) Ensemble behandelt, in dem die Temperatur, der Druck und das chemische Potential als Variablen vorgegeben werden. Für das thermodynamische Potential des generalisierten Ensembles gilt stets $Z = 0$. Aufgrund der Gibbsschen Phasenregel und der Gleichung von Gibbs−Duhem lassen sich die drei vorgegebenen Variablen nicht unabhängig voneinander wählen [93, 226]. Auch wenn die drei Zustandsgrößen konsistent vorgegeben werden, liegt die Systemgröße nicht fest, da alle drei Größen intensive Zustandsgrößen sind. Wie in Abb. 2.3 dargestellt, interagiert das System im generalisierten Ensemble stofflich, mechanisch und thermisch mit seiner Umgebung, die μ, p und T aufprägt. Damit lassen sich Simulationen im generalisierten Ensemble nicht so leicht ausführen wie in den anderen sieben grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik.

Mit dieser Problematik befasste sich Sack bereits 1959. Er schlug eine neue Herange-

hensweise an das generalisierte Ensemble vor [226]. Wie in Abb. 2.4 dargestellt, kann das μpT-Ensemble durch drei unterschiedliche Transformationen aus anderen Ensembles hergeleitet werden. Die Idee von Sack beruht darauf, bei jeder Transformation eine spezifische Zustandsgröße nicht als unabhängige Variable, sondern als abhängige Zustandsgröße im Gleichgewicht zu betrachten. Beispielsweise ergibt sich ausgehend vom großkanonischen Ensemble nach Sack für das Phasenraumvolumen der Ausdruck

$$\begin{aligned}\Xi(\mu,p,T) &= \beta p \int_0^\infty \exp(-\beta pV)\Psi(\mu,V,T)\,\mathrm{d}V = \beta p \int_0^\infty \exp(-\beta pV)\exp\left[\beta p_{\mathrm{GGW}}(T,\mu)V\right]\mathrm{d}V \\ &= \frac{p}{p-p_{\mathrm{GGW}}(T,\mu)} = \left[1-\frac{p_{\mathrm{GGW}}(T,\mu)}{p}\right]^{-1} \end{aligned} \tag{2.227}$$

mit der unabhängigen Variablen p und der von T und μ abhängigen Zustandsgröße p_{GGW}. Wenn stattdessen das isotherm-isobare oder das groß-isobar-adiabate Ensemble als Ausgangspunkt gewählt werden, folgen analoge Zusammenhänge, wobei die Fugazität z bzw. die inverse Temperatur β als unabhängige intensive Variablen auftreten [93]. Aufgrund der Polstellen für $p = p_{\mathrm{GGW}}(T,\mu)$, $z = z_{\mathrm{GGW}}(T,p)$ bzw. $\beta = \beta_{\mathrm{GGW}}(p,\mu)$ ist es erforderlich, zuerst allgemein zu differenzieren und die Ausdrücke anschließend auszuwerten [226].

Im Jahr 2009 wurden Untersuchungen zum generalisierten Ensemble von Orkoulas und Noon durchgeführt [198]. Sie begrenzten die Größe des Systems durch Vorgabe einer oberen und unteren Grenze für die Teilchenzahl. Beginnend im selben Zeitraum beschäftigten sich Campa und Mitarbeiter und Latella und Mitarbeiter mit der Theorie und Simulation nichtadditiver Systeme im generalisierten Ensemble [35–37, 133–135]. Bei nichtadditiven Systemen ($Z \neq 0$) ist die Summe der Energie makroskopischer Subsysteme nicht gleich der Energie des Gesamtsystems [35]. Intrinsische Nichtadditivität von Systemen tritt in der Natur bei der Wirkung sehr langreichweitiger Wechselwirkungen auf, wie z. B. bei Gravitation, zweidimensionaler Hydrodynamik und Elastizität, in Plasmazuständen oder geladenen und polaren Fluiden [35,36]. Campa *et al.* hoben hervor, dass Ensembles nichtadditiver Systeme wegen $Z \neq 0$ nicht zwangsläufig äquivalent zueinander sind und es wegen der konvexen Krümmung des Phasenraums Bereiche in diesem gebe, in denen die Ergodizität der Zustände nicht erfüllt ist [35,37]. Sie zeigten außerdem, dass im generalisierten Ensemble nicht nur Gleichgewichtszustände existieren, sondern das System auch Phasenübergänge erster Ordnung vollziehen kann [36].

Latella *et al.* [133] entwickelten einen Ansatz, mit dem nichtadditive Systeme im makroskopischen thermodynamischen Formalismus beschrieben werden können. Sie führten hierzu die Replika-Energie $\mathscr{E} = E - TS + pV - \mu N \neq 0$ als neues thermodynamisches Potential ein, um die Nichtadditivität zu quantifizieren. Die Replika-Energie ist für additive Systeme null [133]. Anschließend wurde mit diesem Formalismus und unter Verwen-

dung eines modifizierten Thirring-Modells zur Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen den Teilchen theoretisch gezeigt, dass Systeme, die nur durch langreichweitige Wechselwirkungen modelliert werden, im generalisierten Ensemble thermodynamisches Gleichgewicht erreichen [134]. Kürzlich wurde, basierend auf diesen theoretischen Arbeiten, ein Monte-Carlo-Algorithmus zur Simulation nichtadditiver Systeme von Latella *et al.* [135] entwickelt, indem zwei Reservoirs miteinander gekoppelt werden. Im ersten Reservoir sind μ und T, im zweiten Reservoir p und T vorgegeben. Die Reservoire sind über eine permeable Membran, einen beweglichen Kolben und das zwischen diesen beiden Grenzen liegende Volumen miteinander verknüpft. Auf diese Weise wurden Simulationen mit Hartkugelmodellen unter unabhängiger Vorgabe von μ, p und T durchgeführt. Es wurden die mittlere Teilchenzahl und das mittlere Volumen, aber keine thermodynamischen Zustandsgrößen zweiter oder höherer Ordnung berechnet. Insgesamt zeigt sich, dass das generalisierte Ensemble seltener als andere Ensembles betrachtet wurde und aufgrund der Vorgabe von drei intensiven Zustandsgrößen einen besonderen Platz in der statistischen Mechanik hat.

Um die Theorie zur systematischen Berechnung thermodynamischer Eigenschaften beliebiger Ordnung für alle acht grundlegenden Ensembles zu vervollständigen, wird in diesem Abschnitt dennoch erläutert, wie Ausdrücke zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen im generalisierten Ensemble mit der Methode von Lustig gefunden werden können. Diese Beschreibung gilt für $\mathscr{E} = 0$. Wie in den anderen isothermen Ensembles ist das Potential Z durch die Beziehung

$$Z = -k_\mathrm{B} T \ln \Xi(\mu, p, T) = -\beta^{-1} \ln \Xi(\mu, p, \beta) \tag{2.228}$$

mit dem zugehörigen Phasenraumvolumen Ξ verknüpft. Als Abkürzung für Ableitungen des dimensionslosen Potentials $-\beta Z$ wird

$$\mathcal{Z}_{mno} = \frac{\partial^{m+n+o}(-\beta Z)}{\partial \beta^m \partial p^n \partial \mu^o}, \qquad m, n, o = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.229}$$

eingeführt. Die Phasenraumfunktionen des generalisierten Ensembles werden durch

$$\Xi_{mno} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^{m+n+o} \Xi}{\partial \beta^m \partial p^n \partial \mu^o}, \qquad m, n, o = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.230}$$

analog zu denen des großkanonischen Ensembles definiert. Entsprechend haben die Rekursionsformeln zur Bestimmung von Ableitungen der Phasenraumfunktionen die Form

$$\frac{\partial \Xi_{mno}}{\partial \beta} = \Xi_{m+1,n,o} - \Xi_{100} \Xi_{mno}, \qquad m + n + o \geq 1, \tag{2.231}$$

$$\frac{\partial \Xi_{mno}}{\partial p} = \Xi_{m,n+1,o} - \Xi_{010}\Xi_{mno}, \qquad m+n+o \geq 1 \tag{2.232}$$

und

$$\frac{\partial \Xi_{mno}}{\partial \mu} = \Xi_{m,n,o+1} - \Xi_{001}\Xi_{mno}, \qquad m+n+o \geq 1. \tag{2.233}$$

Die Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{Z}_{mno}$ des dimensionslosen thermodynamischen Potentials $-\beta Z$ sind bis zur dritten Ordnung in Tab. B.27 aufgeführt.

Die Entropie ergibt sich im generalisierten Ensemble durch

$$S = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,\mu} = k_\mathrm{B}\beta^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{p,\mu} \tag{2.234}$$

als erste Ableitung des Potentials nach der Temperatur bei konstantem Druck und chemischem Potential. Mit Gl. (2.234) lässt sich die Ray-Funktion $R = H - \mu N = Z + TS$

$$R = Z + \beta \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{p,\mu} = -\left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial \beta}\right]_{p,\mu} = -\Xi_{100} \tag{2.235}$$

als erste partielle Ableitung von $-\beta Z$ nach β darstellen. Für das Volumen und die Teilchenzahl als weitere Zustandsgrößen erster Ordnung folgt

$$V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{\beta,\mu} = -\beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial p}\right]_{\beta,\mu} = -\beta^{-1}\Xi_{010} \tag{2.236}$$

und

$$N = -\left(\frac{\partial Z}{\partial \mu}\right)_{\beta,p} = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial \mu}\right]_{\beta,p} = \beta^{-1}\Xi_{001}. \tag{2.237}$$

Die zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen zweiter Ordnung erforderlichen Ausdrücke für zweite Ableitungen von $-\beta Z$ sind in Tab. B.28 aufgeführt. Da das chemische Potential als unabhängige Variable auftritt, müssen Ableitungen bei konstantem chemischen Potential mit der Methode der Jakobi-Determinanten [184] in Ableitungen bei konstanter Teilchenzahl transformiert werden. Die Ausdrücke für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften mit Phasenraumfunktionen sind in Tab. B.29 gegeben.

Im letzten Schritt der Herleitung werden, ausgehend vom Phasenraumvolumen des generalisierten Ensembles

$$\Xi(\mu,p,T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!\,h^{3N}} \int_0^\infty \int\int V^{-1} e^{-\beta(E+pV-\mu N)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V, \tag{2.238}$$

Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ξ_{mno} durch Ensemblemittelwerte bestimmt. Wie bei den zuvor betrachteten isobaren Ensembles wird der Faktor N/V als Volumenskalierung eingeführt. Die Ausdrücke für Phasenraumfunktionen für klassische und temperaturabhängige Potentiale sind in den Tab. B.30 und B.31 bis zur dritten Ordnung zusammengefasst. Durch Kombination der allgemeinen Gleichungen für Phasenraumfunktionen für das großkanonische und das isotherm-isobaren Ensemble lässt sich eine allgemeine Gleichung zur Berechnung der Phasenraumfunktionen Ξ_{mno} beliebiger Ordnung zu

$$\Xi_{mno}(\mu, p, T) = \left\langle \left(\frac{3N/2}{-\beta} \right)^m \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \mathcal{P}^{3N/2}_{-n-o,m-j} \left[\frac{\beta(U + pV - \mu N)}{3N/2} \right]^j (-\beta V)^n (\beta N)^o \right\rangle \tag{2.239}$$

bestimmen.

3 Modellierung zwischenmolekularer Wechselwirkungen

Die Wechselwirkungen zwischen Molekülen können durch analytische Potentialfunktionen modelliert werden. In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen erläutert und sowohl einfache Potentialmodelle für Modellfluide als auch hochgenaue *ab initio*-Potentiale für die Edelgase Krypton und Argon und die molekularen Fluide Stickstoff und Kohlendioxid vorgestellt. Des Weiteren wird auf die Berücksichtigung von Quanteneffekten und die Berechnung von langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen eingegangen.

3.1 Grundlagen zwischenmolekularer Kräfte

In diesem Abschnitt werden zuerst der physikalische Ursprung und die Eigenschaften zwischenmolekularer Wechselwirkungen erläutert. Anschließend werden einfache Modelle für Paarwechselwirkungen und das Axilrod−Teller−Muto-Potential zur Beschreibung nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen behandelt.

3.1.1 Physikalische Grundlagen

In der Physik lassen sich alle Phänomene auf die vier fundamentalen Wechselwirkungen Gravitation, elektromagnetische sowie starke und schwache Wechselwirkung zurückführen [155, 167, 211], aus denen abstoßende und anziehende Kräfte zwischen den Molekülen resultieren. Diese Wechselwirkungen lassen sich durch ihre Art, Reichweite und Stärke voneinander abgrenzen. Die Gravitation wirkt auf alle massebehafteten Teilchen. Elektromagnetische Wechselwirkungen treten zwischen allen Teilchen mit einer Ladung q auf. Die starke Wechselwirkung beeinflusst alle Hadronen, zu denen insbesondere die Elektronen, Protonen und Neutronen gehören. Die schwache Wechselwirkung wirkt auf jegliche Teilchen mit Ausnahme der Photonen [167]. Die starke und schwache Wechselwirkung wirken nur auf sehr kurzen Distanzen [155]. Im Gegensatz dazu besitzen die Gravitation und die elektromagnetische Wechselwirkung eine große Reichweite, die theoretisch bis zu unendlich großen Abständen zwischen den Teilchen existiert [167]. Im Folgenden wird die Gravitation nicht berücksichtigt, da sie das Verhalten der Teilchen auf molekularer Ebene nicht messbar beeinflusst [211] und für zwischenmolekulare Kräfte vernachlässigbar ist [155]. Schwache Wechselwirkungen sind mit einer maximalen Entfernung von ca.

10^{-17} m [167] sehr kurzreichweitig und spielen insbesondere bei Kernprozessen wie dem radioaktiven β-Zerfall oder der Fusion eine zentrale Rolle [167,211]. In klassischen Simulationen findet die schwache Wechselwirkung keine Berücksichtigung, da sie um mehr als das 10^{11}-Fache schwächer als die elektromagnetische und um ca. das 10^{13}-Fache als die starke Wechselwirkung ist [167]. Die Reichweite der starken Wechselwirkung ist auf ca. 10^{-15} m begrenzt [167], dafür in diesem Bereich jedoch deutlich stärker als alle anderen Wechselwirkungen. Die elektromagnetische Wechselwirkung manifestiert sich in vielen Phänomenen wie Licht, Strahlung, Magnetismus, Elektrizität, chemischen Bindungen [167] aber auch mechanischen Eigenschaften wie etwa Oberflächenspannungen oder Reibung [21]. Die elektromagnetischen Wechselwirkungen werden durch die Interaktion der positiv geladenen Protonen des Atomkerns mit den negativ geladenen Elektronen außerhalb des Atomkerns hervorgerufen.

Atome und Moleküle üben abstoßende und anziehende Kräfte aufeinander aus, die durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Sie lassen sich in kurzreichweitige und langreichweitige Wechselwirkungen einteilen. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen sind abstoßend und treten auf, wenn sich bei verringerndem Abstand die Elektronenwolken der Moleküle beginnen zu überlappen. Nach dem Pauli-Prinzip [19,155,167,211,242] dürfen Elektronen als Fermionen mit halbzahligem Spin [167] nicht in allen vier Quantenzahlen (Haupt-, Neben-, Magnetquantenzahl und Spin) übereinstimmen, sodass es zu einer Änderung der Hauptquantenzahl kommt und energetisch höhere Schalen besetzt werden müssen, die weiter vom Atomkern entfernt sind. Die Einnahme von angeregten Zuständen findet dabei nicht statt. Die Elektronenwolken beginnen sich zu überlappen und die Elektronendichte in Kernnähe nimmt ab. Die beiden positiv geladenen Kerne sind nicht mehr vollständig voneinander abgeschirmt und stoßen sich aufgrund ihrer positiven Ladungen ab. Je geringer der Abstand zwischen den beiden Molekülen ist, desto stärker sind die Überlappung und die abstoßenden Kräfte. Dabei treten zusätzlich Austauschwechselwirkungen auf. Diese beschreiben einen rein quantenmechanischen Effekt, für den es kein klassisches Analogon gibt [167]. Bei einem System aus identischen Molekülen sind diese nicht unterscheidbar. Daher resultiert als Lösung der Schrödinger-Gleichung nicht nur eine Wellenfunktion, sondern eine Schar von Linearkombinationen von Wellenfunktionen. Der Austauschanteil wird daher auch als Austauschentartung bezeichnet [167]. Dieser Effekt ist bei der elektrostatischen Abstoßung zwischen Elektronen am stärksten. Die repulsiven Kräfte fallen mit größerer Entfernung exponentiell ab.

Wechselwirkungen mit großer Reichweite entstehen hauptsächlich durch Elektrostatik, Induktion und Dispersion [155, 242]. Elektrostatische Wechselwirkungen treten nur zwischen Teilchen auf, die permanente Multipolmomente aufweisen, was für zwei- und

mehratomigen Moleküle der Fall ist. Diese Wechselwirkungen sind, abgesehen von der Monopol-Monopol-Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen, stark von den Molekülorientierungen zueinander abhängig. Die elektrostatische Wechselwirkung ist anziehend oder abstoßend und tritt ohne Veränderung der Elektronendichte der beteiligten Moleküle auf. Sie wird deshalb als Wechselwirkungsenergie erster Ordnung bezeichnet [155] und ist paarweise additiv [242]. Die elektrostatischen Kräfte sind schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen, die bei Wasser und zwischen Molekülen mit Atomen von höherer Elektronegativität als Wasserstoff vorkommen.

Dispersionskräfte, die auch als London-Kräfte [144] oder Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet werden [167, 261], sind schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen und oft auch als elektrostatische Wechselwirkungen. Sie entstehen durch spontane Polarisation eines Moleküls, weil die Ladungen in einem Molekül durch die permanente Elektronenbewegung nicht dauerhaft räumlich homogen um den Atomkern verteilt sind. Eine zufällige Ladungsverschiebung durch Schwankungen in der Elektronendichte verursacht einen räumlich begrenzten Elektronenüberschuss und gleichzeitig einen Elektronenmangel in einem anderen Bereich des Moleküls. Durch diesen Dipol wird ein instantaner Dipole in einem benachbarten Molekül induziert [155, 167]. Somit entstehen Dispersionswechselwirkungen durch die Korrelation der Fluktuationen der Elektronendichten der beiden Moleküle [155]. Die Fluktuationen streben ein Minimum der Energie an, das erreicht wird, wenn die Korrelation zunimmt. Die Korrelation verbessert sich, wenn sich die Moleküle annähern, sodass anziehende Kräfte wirken [242].

Die dritte Art der langreichweitigen Wechselwirkung stellen induktive Effekte dar, die immer anziehend sind [242]. Neben einer inhomogenen Elektronenverteilung innerhalb eines Moleküls kann es auch zu einer Asymmetrie der Elektronendichte in Bezug auf funktionelle Gruppen oder gesamte Moleküle, beispielsweise durch die Wechselwirkung zwischen einem unpolaren und einem polaren Molekül mit permanentem Dipolmoment, kommen. Dadurch wird ein Dipol im unpolaren Molekül induziert und die Elektronendichte verändert. Wird die Elektronendichte verringert, spricht man von einem negativen induktiven Effekt ($-$I-Effekt). Eine höhere Ladungsdichte wird als +I-Effekt bezeichnet. Durch das Zusammenspiel von $-$I- und +I-Effekten werden umliegende Moleküle beeinflusst und ausgerichtet. Aufgrund der Veränderung der Elektronendichte werden sowohl induzierte Effekte als auch Dispersionswechselwirkungen als Energien zweiter Ordnung bezeichnet [155]. Die induzierten elektrischen Felder mehrerer umliegender Moleküle können sich verstärken oder aufheben [242]. Die induktiven Wechselwirkungen sind daher nicht allein von zwei interagierenden Molekülen, sondern von mehreren Molekülen abhängig. Die Induktion ist somit ein stark nichtadditiver Effekt und tritt insbesondere in Form von nichtadditiven Dreikörper- und höheren Mehrkörperwechselwirkungen auf [242]. Da

die Auswertung analytischer Potentialmodelle für nichtadditive Dreikörper- und höhere Mehrkörperwechselwirkungen sehr rechenaufwendig ist, werden sie bisher nur selten in molekularen Simulationen berücksichtigt. Allerdings tragen die nichtadditiven Wechselwirkungen, gerade im Flüssigkeitsgebiet bei niedrigen Drücken, erheblich zum Gesamtwechselwirkungspotential bei, sodass ihre Berücksichtigung in molekularen Simulationen unerlässlich ist, um Ergebnisse mit Unsicherheiten auf dem Niveau von experimentellen Daten zu generieren.

Mathematisch sind die wirkenden Kräfte gemäß

$$\boldsymbol{F} = -\mathrm{grad}\, U \tag{3.1}$$

als Gradient des zwischenmolekularen Potentials definiert. Die Wechselwirkungsenergie geringer Reichweiten entspricht näherungsweise dem Zusammenhang $U_{\mathrm{SR}} \sim e^{-\alpha r}$ und nimmt exponentiell mit dem Abstand ab [242]. Dagegen sind die anziehenden Wechselwirkungen in erster Näherung für große Reichweiten gemäß $U_{\mathrm{LR}} \sim r^{-6}$ proportional zur inversen sechsten Potenz des Abstandes [242] und zeigen damit ein deutlich langsameres Konvergenzverhalten im Grenzfall $r \to \infty$. Die Superposition dieser beiden analytischen Anteile ergibt einen Potentialverlauf, der im Bereich geringer Abstände stark abfällt, ein Minimum im negativen Bereich beim Abstand r_{m} durchläuft und mit wachsendem Abstand aus dem Negativen für $r \to \infty$ gegen null konvergiert. Der Potentialverlauf zwischen zwei Molekülen ist in Abb. 3.1 (a) schematisch dargestellt. Der Verlauf der Kraft in Abb. 3.1 (b) verdeutlicht, dass im Minimum der Potentialfunktion die wirkende Kraft null ist. Das Gesamtwechselwirkungspotential U eines Systems mit N Teilchen wird als Reihenentwicklung durch

$$U = \sum_{i>j}^{N} u_{ij} + \sum_{i>j>k}^{N} \Delta u_{ijk} + \sum_{i>j>k>l}^{N} \Delta u_{ijkl} + ... \tag{3.2}$$

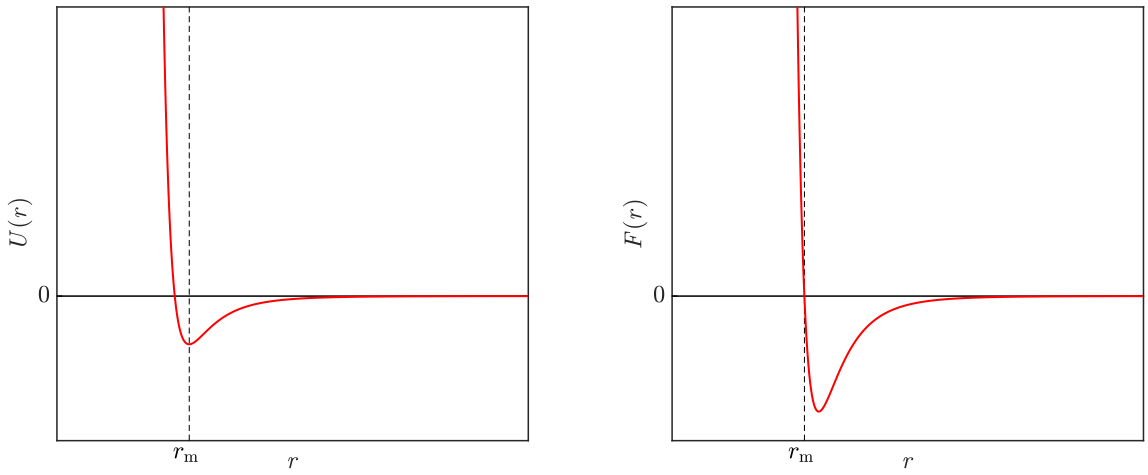
ausgedrückt. Der erste Term stellt die Paarwechselwirkungen u_{ij} zwischen den Teilchen i und j dar, die den größten Beitrag zum Gesamtwechselwirkungspotential leisten. Die folgenden Terme berücksichtigen nichtadditive Wechselwirkungen mit weiteren Teilchen $k, l, \ldots$. Sie werden als nichtadditiv bezeichnet, da sie nicht als Summe von Paarwechselwirkungen berechnet werden können, sondern als residueller Anteil verbleiben, der sich im Fall der Dreikörperwechselwirkungen durch

$$\Delta u_{ijk} = \Delta u(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = u_{ijk} - u_{ij} - u_{ik} - u_{jk} \tag{3.3}$$

ergibt. Analog werden die residuellen Anteile der Wechselwirkungen von vierter und höherer Ordnung gebildet. Der Einfluss der nichtadditiven Beiträge ist vom Zustandspunkt

abhängig. Im Allgemeinen nehmen die Anteile am Gesamtwechselwirkungspotential bei unpolaren Molekülen mit wachsender Ordnung rapide ab, die mathematische Komplexität des Modells dagegen stark zu. In dieser Arbeit werden Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen für Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid berücksichtigt und dafür vorhandene hochgenaue *ab initio*-Potentiale verwendet, die an sehr genaue quantenchemisch berechnete Wechselwirkungsenergien angepasst wurden und dadurch das Stoffverhalten sehr genau beschreiben.

In isochoren Ensembles werden bei der Berechnung von Zustandsgrößen Volumenableitungen des Potentials benötigt. Deren Berechnung ist in Anhang B.8 für Paarpotentiale und nichtadditive Dreikörperpotentiale allgemein beschrieben.

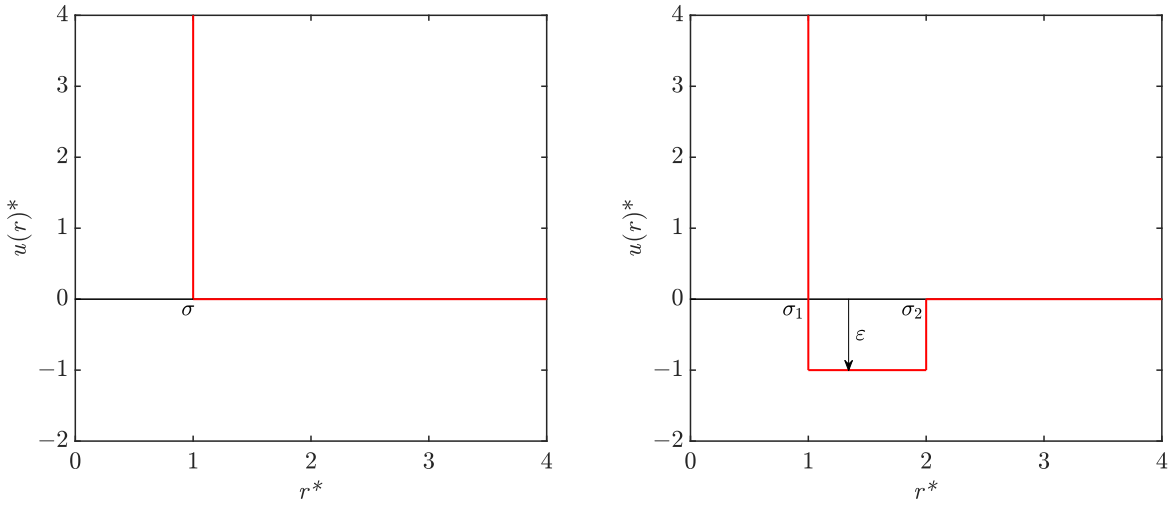


(a) Potentialverlauf (b) Kraftverlauf

Abb. 3.1: Schematischer Verlauf des zwischenmolekularen Paarpotentials und der zwischenmolekularen Kraft als Funktion des Abstandes r zwischen zwei Molekülen.

3.1.2 Einfache Potentiale für Modellfluide

Aufgrund der Komplexität von sehr genauen empirischen Potentialen und *ab initio*-Potentialen und dem damit verbundenen hohen Rechenzeitbedarf werden seit mehreren Jahrzehnten nahezu ausschließlich Potentialmodelle verwendet, die einen einfachen funktionalen Aufbau haben. Qualitativ beschreiben sie das makroskopische Stoffverhalten zwar richtig, sie sind im Allgemeinen aber nicht geeignet, um Simulationsergebnisse mit Unsicherheiten auf dem Niveau von experimentellen Daten zu generieren. Zu diesen Modellen zählen das diskontinuierliche Hartkugel- und das Square-Well-Potential, deren Verläufe in Abb. 3.2 in dimensionslosen Einheiten dargestellt sind. Die Umrechnung zwischen



(a) Hartkugel-Potentialmodell (b) Square-Well-Potentialmodell

Abb. 3.2: Normierte Verläufe diskreter Potentialmodelle.

dimensionsbehafteten und dimensionslosen Größen ist in Anhang A aufgeführt. Das Hartkugelpotential zeichnet sich durch eine unendlich hohe Potentialbarriere beim Abstand $r = \sigma$ aus. Bei diesem Abstand liegt eine unendlich große abstoßende Kraft vor. Für alle anderen Abstände ist das Potential null, sodass dort keine Kräfte zwischen den Partikeln wirken. Da keine anziehenden Kräfte auftreten, können mit dem Hartkugelpotential keine Flüssigkeiten und Verdampfungsgleichgewichte beschrieben werden. Mit dem Square-Well-Potential ist dies hingegen möglich. Im Bereich $\sigma_1 < r < \sigma_2$ ist dieses Potential negativ. Im Abstand $r = \sigma_2$ tritt ein weiterer Sprung des Potentials auf. Bei diesem Abstand ist die Steigung ∞.

Weil diese einfachen diskontinuierlichen Modelle die physikalischen Wechselwirkungen in einem Mehrteilchensystem nicht genau genug beschreiben, wurden kontinuierliche Potentiale entwickelt, unter denen das Lennard-Jones-(12, 6)-Potential

$$u(r)_{\mathrm{LJP}} = 4\,\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{3.4}$$

als Sonderfall des Mie-Potentials

$$u(r)_{\mathrm{MP}} = A\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{m} - B\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{n}, \tag{3.5}$$

das bereits 1903 von Gustav Mie eingeführt wurde [177], am häufigsten angewendet wird. Es ist geeignet, um Wechselwirkungen zwischen zwei unpolaren kugelförmigen Teilchen zu beschreiben, die keine kovalenten Bindungen miteinander eingehen [167].

Die abstoßenden Kräfte, die in der Realität exponentiell abnehmen, werden durch den Term r^{-12} modelliert. Diese Näherung wurde gewählt, weil die numerische Auswertung der Exponentialfunktion mit Computern sehr viel aufwendiger als die der Inversen des Abstandes ist. Der zweite Term r^{-6} stellt die anziehenden Kräfte dar und entspricht dem quantenmechanischen Resultat der Störungstheorie zweiter Ordnung für die Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei kugelförmigen Partikeln [144]. Mit σ wird der Nulldurchgang des Potentials bezeichnet. Am Minimum besitzt das Potential die Potentialtopftiefe ε. Die normierten Verläufe der beiden Beiträge sowie des gesamten Lennard-Jones-Potentials sind in Abb. 3.3 dargestellt.

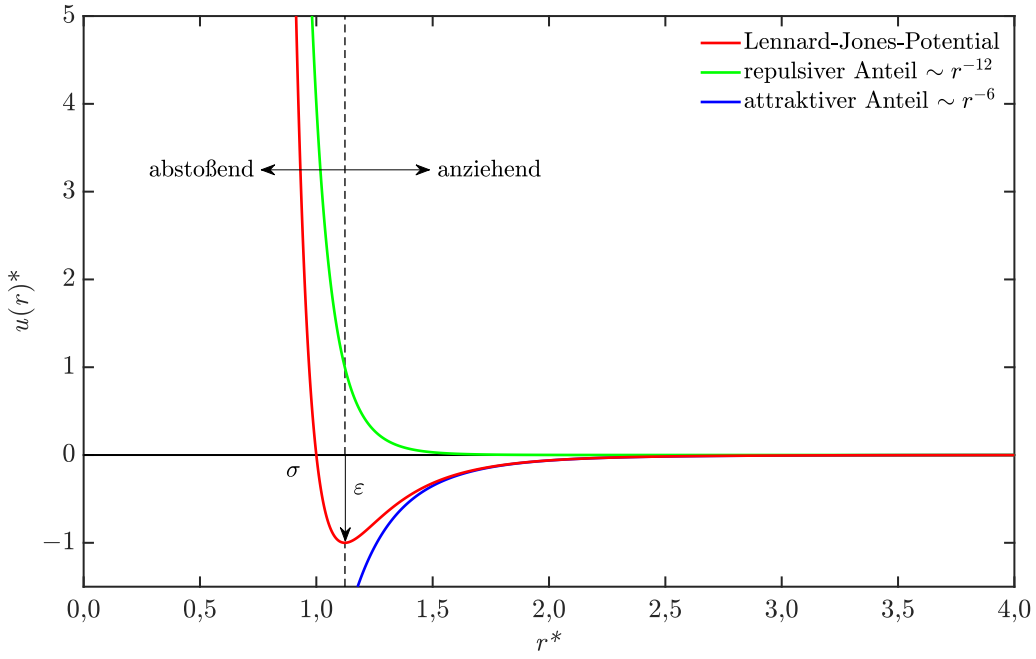


Abb. 3.3: Normierter Verlauf des Lennard-Jones-Potentials.

3.1.3 Das Axilrod–Teller–Muto-Dreikörperpotential

Zur Modellierung nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen wurde 1943 von Axilrod und Teller [14] in den USA und Muto [185] in Japan zeitgleich, aber unabhängig voneinander, ein theoretisch mit der Quantenmechanik begründbares Potentialmodell

$$\Delta u_{\mathrm{ATM}} = C_{\mathrm{ATM}} \frac{1 + 3\cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3}{(R_1 R_2 R_3)^3} \tag{3.6}$$

entwickelt, das als Axilrod−Teller−Muto-Potential bezeichnet wird. Der Parameter C_{ATM} ist eine stoffspezifische Konstante. Darüber hinaus fließen die drei Seitenlängen $r_{ij} = R_1$, $r_{ik} = R_2$ und $r_{jk} = R_3$ sowie die drei Winkel des Dreiecks ein, in dessen Eckpunkten die

Teilchen liegen. Die Geometrie einer Anordnung von drei Teilchen, die als Triplett bezeichnet wird, ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Wechselwirkungsenergie nimmt den größten positiven Wert

$$\Delta u_{\mathrm{ATM_{max}}} = C_{\mathrm{ATM}} \frac{1 + 3 \times (1/2)^3}{(R_1 R_2 R_3)^3} = \frac{11}{8} \frac{C_{\mathrm{ATM}}}{R^9} \tag{3.7}$$

an, wenn die drei Teilchen in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet sind [14]. Wenn das Dreieck spitzwinkliger wird, beispielsweise durch Vergrößerung des Winkels θ_2, nimmt die Wechselwirkungsenergie ab. Das negative Minimum

$$\Delta u_{\mathrm{ATM_{min}}} = C_{\mathrm{ATM}} \frac{1 + 3 \times 1 \times (-1) \times 1}{(R_1 R_2 R_3)^3} = -\frac{2\, C_{\mathrm{ATM}}}{(R_1 R_2 R_3)^3} \tag{3.8}$$

wird in dem Fall erreicht, wenn sich alle Teilchen auf einer Geraden befinden und $\theta_2 = 180\,^\circ$ ist. Da die Auswertung der Kosinusfunktion mehr Rechenzeit benötigt als mehrere Multiplikationen und Divisionen, werden die Kosinusfunktionen über den Kosinussatz jeweils durch R_1, R_2 und R_3 ausgedrückt. Damit ergibt sich das Axilrod−Teller−Muto- Dreikörperpotential im Folgenden als Funktion der drei Abstände zu

$$\Delta u_{\mathrm{ATM}}(R_1, R_2, R_3) = \frac{C_{\mathrm{ATM}}}{(R_1 R_2 R_3)^3} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{(R_1^2 + R_2^2 - R_3^2)(R_1^2 + R_3^2 - R_2^2)(R_2^2 + R_3^2 - R_1^2)}{(R_1 R_2 R_3)^2} \right]. \tag{3.9}$$

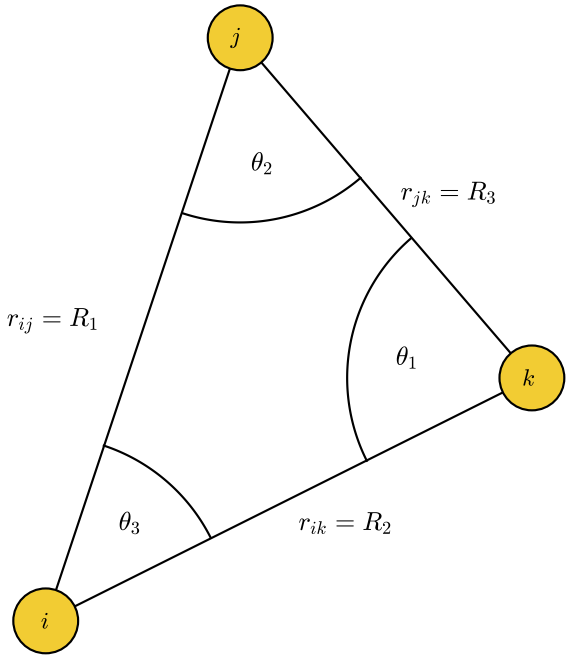


Abb. 3.4: Geometrie eines Teilchentripletts.

3.2 Paar- und nichtadditive Dreikörperpotentiale für Krypton und Argon

In diesem Abschnitt werden zuerst die verwendeten Paarpotentiale für Krypton und Argon vorgestellt. Danach wird das erweiterte Axilrod−Teller−Muto-Potential vorgestellt, mit dem Dreikörperwechselwirkungen für Krypton berechnet wurden. Anschließend werden zwei *ab initio*-Dreikörperpotentiale erläutert, die für Argon verwendet wurden.

3.2.1 *Ab initio*-Paarpotentiale für Krypton und Argon

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen zwei Kryptonatomen und zwischen zwei Argonatomen mit den *ab initio*-Paarpotentialen für Krypton

$$u_{\mathrm{Kr}}(r) = A\exp\Big(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1}\Big) - \sum_{n=3}^{8} \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - \exp(-br) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!}\right] \tag{3.10}$$

und für Argon

$$u_{\mathrm{Ar}}(r) = A\exp\Big(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1} + a_{-2} r^{-2}\Big) - \sum_{n=3}^{8} \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - \exp(-br) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!}\right] \tag{3.11}$$

modelliert, die von Jäger *et al.* entwickelt wurden [117,119]. Die Werte der Parameter a_1, a_2, a_{-1}, a_{-2}, C_{2n} und b der beiden Potentialfunktionen sind in Anhang F in den Tab. F.1 und F.3 aufgeführt. Der repulsive Anteil bei geringen Abständen wird durch den ersten Summanden, der eine Erweiterung des Born−Mayer-Potentials

$$u_{\mathrm{rep}}(r) = A\, e^{a_1 r} \tag{3.12}$$

darstellt [99], beschrieben. Die dispersiven Wechselwirkungen werden durch den führenden r^{-6}-Anteil und Beiträge höherer Ordnung dargestellt, die jeweils mit Mehrfachsummen von Tang−Toennies-Dämpfungsfunktionen [249] mit dem Dämpfungsparameter b

$$D_{\mathrm{TT}}(r) = 1 - e^{-br} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \tag{3.13}$$

multipliziert werden. Zur Berechnung der Parameter C_{2n} geben Jäger *et al.* für die Terme höherer Ordnung die semi-empirische Rekursionsformel

$$C_{2n} = C_{2n-6}\left(\frac{C_{2n-2}}{C_{2n-4}}\right)^3 \qquad n \geq 6 \tag{3.14}$$

an [117]. Die Verläufe beider Paarpotentiale sind in Abb. 3.5 als Funktion des Abstandes dargestellt. Es ist üblich, die potentielle Energie mit der Boltzmann-Konstanten zu normieren, um die Größenordnung der potentiellen Energie besser zu handhaben und einen direkten Vergleich zur kinetischen Energie zu ermöglichen.

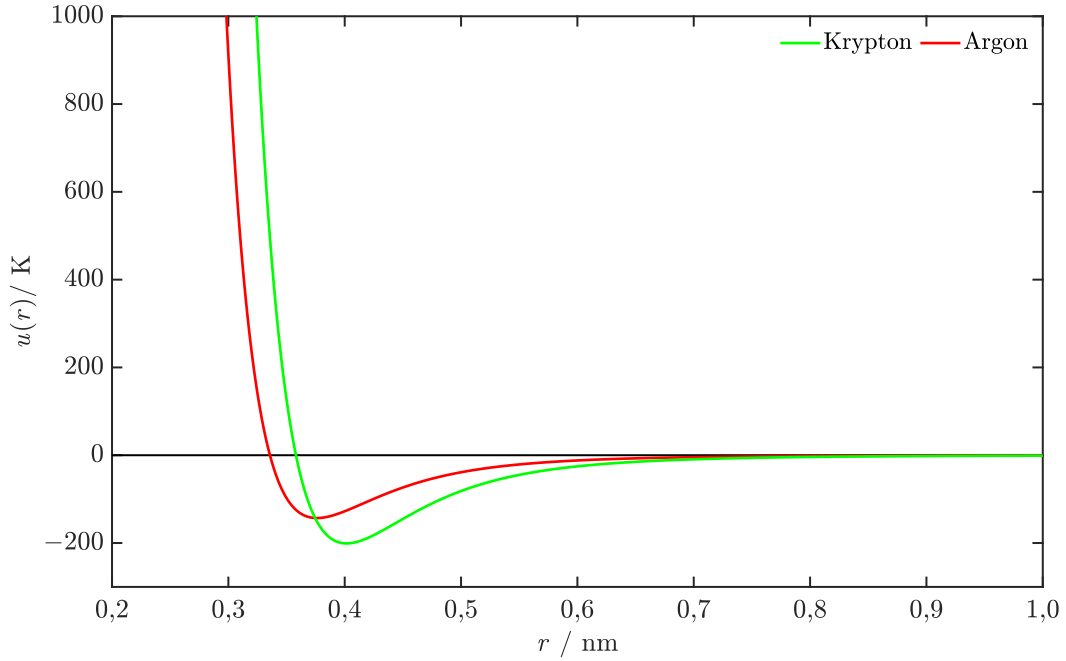


Abb. 3.5: Verläufe der *ab initio*-Paarpotentiale von Krypton und Argon als Funktion des Abstandes zwischen zwei Atomen.

3.2.2 Extended-Axilrod–Teller–Muto-Potential für Krypton

Zur Beschreibung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen wird für Krypton das erweiterte Axilrod−Teller−Muto-Potential von Jäger *et al.* [119]

$$\begin{aligned}\Delta u_{\mathrm{EATM}}(R_1, R_2, R_3) = &\left(1 + 3\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3\right) \\ &\times \left\{\frac{C_{\mathrm{ATM}}}{(R_1R_2R_3)^3} + \exp\left[-\alpha(R_1+R_2+R_3)\right]\sum_{n=0}^{5} A_{2n}(R_1R_2R_3)^{\frac{2n}{3}}\right\}\end{aligned} \tag{3.15}$$

verwendet [119], das an quantenchemisch berechnete nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen für gleichseitige Dreiecke angepasst wurde. Die Werte der Parameter C_{ATM}, α und A_{2n} sind in Anhang F in Tab. F.2 aufgeführt. Der funktionale Aufbau des Axilrod−Teller−

Muto-Dreikörperpotentials ist um exponentielle Terme erweitert, die mit wachsendem Abstand zwischen den Atomen abklingen. Wenn die Parameter $A_{2n} = 0$ gesetzt werden, erhält man das ursprüngliche ATM-Potential. Für die Implementierung ist es zweckmäßiger, die Darstellung als Funktion der drei Teilchenabstände

$$\Delta u_{\mathrm{EATM}}(R_1, R_2, R_3) = \left[1 + \frac{3}{8}\frac{(R_1^2 + R_2^2 - R_3^2)(R_1^2 + R_3^2 - R_2^2)(R_2^2 + R_3^2 - R_1^2)}{(R_1 R_2 R_3)^2}\right] \times \left\{\frac{C_{\mathrm{ATM}}}{(R_1 R_2 R_3)^3} + \exp\left[-\alpha(R_1 + R_2 + R_3)\right] \sum_{n=0}^{5} A_{2n} (R_1 R_2 R_3)^{\frac{2n}{3}}\right\} \tag{3.16}$$

zu verwenden, um die aufwendigen Auswertungen der Kosinusfunktionen zu vermeiden. Zur Einordnung des Einflusses des nichtadditiven Dreikörperpotentials ist dieses für den Fall eines gleichseitigen Dreiecks in Abb. 3.6 (a) zusammen mit dem Paarpotential von Krypton dargestellt. Die Konfiguration eines gleichseitigen Dreiecks wurde gewählt, da in dieser Konstellation die Dreikörperwechselwirkungen am größten sind. Diese Anordnung besitzt die größte Boltzmann-Gewichtung aller möglichen Konfigurationen und kommt daher häufiger vor als beispielsweise Konfigurationen, in denen die drei Teilchen linear angeordnet sind [119].

Bei der Interpretation der Verläufe muss beachtet werden, dass zum einen die Paarwechselwirkungsenergie eines einzigen Tripletts dreimal so groß ist, wie in Abb. 3.6 (a) dargestellt, da insgesamt drei Paarwechselwirkungen für das Triplett vorliegen. Wird jedoch ein System aus vielen Teilchen betrachtet, ergeben sich deutlich mehr Triplettkonfigurationen als Paarwechselwirkungen, sodass die Dreikörperwechselwirkungen insgesamt größer sind als Abb. 3.6 (a) zeigt. Das Verhältnis der Anzahl nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen zur Anzahl an Paarwechselwirkungen lässt sich in Abhängigkeit der Teilchenzahl mit Hilfe der Formeln für Dreieckszahlen und Tetraederzahlen zu $(N-1)/3$ ausdrücken.

3.2.3 *Ab initio*-Dreikörperpotentiale für Argon

Zur Modellierung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen für Argon werden in dieser Arbeit zwei verschiedene *ab initio*-Potentiale eingesetzt. In den Simulationen wurde an allen untersuchten Zustandspunkten das *ab initio*-Dreikörperpotential von Jäger *et al.* [118] verwendet, das sich aus einem exponentiellen repulsiven Beitrag und einem gedämpften dispersiven Anteil dritter Ordnung gemäß

$$\Delta u_{ijk}^{\mathrm{3B,Ar}} = \Delta u_{ijk}^{\mathrm{exp}} + \Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp_3}} \tag{3.17}$$

zusammensetzt. Der repulsive Anteil ist durch

$$\Delta u_{ijk}^{\exp}(R_1,R_2,R_3) = \sum_{0\le k_1\le k_2\le k_3}^{k_1+k_2+k_3\le 6} A_{k_1k_2k_3}\exp\left[-\alpha_{k_1k_2k_3}(R_1+R_2+R_3)\right] \times \mathfrak{P}\left[P_{k_1}(\cos\theta_1)P_{k_2}(\cos\theta_2)P_{k_3}(\cos\theta_3)\right] \tag{3.18}$$

gegeben. Durch die Bedingungen für k_1, k_2 und k_3 in der oberen und unteren Grenze der Summe ergeben sich 23 Summanden, aus denen das Potential des abstoßenden Anteils aufgebaut ist. Die Parameter $A_{k_1k_2k_3}$ und $\alpha_{k_1k_2k_3}$ sind in Anhang F in Tab. F.4 aufgeführt. Aus Tab. F.4 gehen auch die möglichen Kombinationen $k_1k_2k_3$ hervor. Der Permutationsoperator

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}[\mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_1)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_2)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_3)] = \\ \mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_1)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_2)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_3) + \mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_1)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_3)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_2) \\ +\mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_2)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_1)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_3) + \mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_2)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_3)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_1) \\ +\mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_3)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_1)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_2) + \mathcal{P}_{k_1}(\cos\theta_3)\mathcal{P}_{k_2}(\cos\theta_2)\mathcal{P}_{k_3}(\cos\theta_1)\end{aligned} \tag{3.19}$$

stellt eine abkürzende Schreibweise für die $3! = 6$ möglichen Permutationen dar, nach denen die Legendre-Polynome $\mathcal{P}$ vom Grad k für jeden Summanden miteinander kombiniert werden können. Die Permutationen gewährleisten, dass das Potential von der Reihenfolge der Nummerierung der drei Teilchen unabhängig ist. Die Ausdrücke für die Legendre-Polynome nullter bis sechster Ordnung lauten

$$\mathcal{P}_0(\cos\theta) = 1, \tag{3.20}$$

$$\mathcal{P}_1(\cos\theta) = \cos\theta, \tag{3.21}$$

$$\mathcal{P}_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1), \tag{3.22}$$

$$\mathcal{P}_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta), \tag{3.23}$$

$$\mathcal{P}_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3), \tag{3.24}$$

$$\mathcal{P}_5(\cos\theta) = \frac{1}{8}(63\cos^5\theta - 70\cos^3\theta + 15\cos\theta), \tag{3.25}$$

$$\mathcal{P}_6(\cos\theta) = \frac{1}{16}(231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5). \tag{3.26}$$

Der Dispersionsterm für die anziehenden Wechselwirkungen

$$\Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp}_3}(R_1,R_2,R_3) = \sum_{\substack{l_1,l_2,l_3=1\\ l_1+l_2+l_3\le 6}}^{3} D(\beta_{l_1l_2l_3},R_1,R_2,R_3)\, W_{l_1l_2l_3}\, Z_{l_1l_2l_3} \tag{3.27}$$

setzt sich aus den bereits erläuterten Tang−Toennies-Dämpfungstermen gemäß

$$D(\beta_{l_1l_2l_3}, R_1, R_2, R_3) = \left[1 - \exp(-\beta_{l_1l_2l_3}R_1) \sum_{n=0}^{n_1^{l_1l_2l_3}} \frac{(\beta_{l_1l_2l_3}R_1)^n}{n!}\right] \tag{3.28}$$

$$\times \left[1 - \exp(-\beta_{l_1l_2l_3}R_2) \sum_{n=0}^{n_2^{l_1l_2l_3}} \frac{(\beta_{l_1l_2l_3}R_2)^n}{n!}\right] \left[1 - \exp(-\beta_{l_1l_2l_3}R_3) \sum_{n=0}^{n_3^{l_1l_2l_3}} \frac{(\beta_{l_1l_2l_3}R_3)^n}{n!}\right]$$

zusammen. Die Parameter $\beta_{l_1l_2l_3}$ und $Z_{l_1l_2l_3}$ sind in Anhang F in Tab. F.4 aufgeführt. Mit $W_{l_1l_2l_3}$ werden Dispersionsterme abgekürzt, die aus Kombinationen von instantanen Dipolen (Index 1), Quadrupolen (Index 2) und Oktupolen (Index 3) aufgebaut sind. Der erste Term

$$W_{111} = \frac{3\,(1 + 3\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3)}{R_1^3R_2^3R_3^3} \tag{3.29}$$

entspricht bis auf eine Konstante dem bereits vorgestellten Axilrod−Teller−Muto-Potential für einen dreifachen instantanen Dipol. Die drei Summen der Dämpfungsfunktionen laufen bis $n_{1,2,3}^{l_1l_2l_3} = 3$. Die Ausdrücke für die Dispersionswechselwirkungen lauten zwischen zwei instantanen Dipolen und einem instantanen Quadrupol

$$W_{112} = \frac{3}{16}\,\frac{9\cos\theta_3 - 25\cos 3\,\theta_3 + 6\cos(\theta_1 - \theta_2)\,(3 + 5\cos 2\,\theta_3)}{R_1^3R_2^4R_3^4}, \tag{3.30}$$

zwischen zwei instantanen Dipolen und einem instantanen Oktupol

$$W_{113} = \frac{5}{32}\,\frac{9 + 8\cos 2\,\theta_3 - 49\cos 4\,\theta_3 + 6\cos(\theta_1 - \theta_2)\,(9\cos\theta_3 + 7\cos 3\,\theta_3)}{R_1^3R_2^5R_3^5} \tag{3.31}$$

und zwischen einem instantanen Dipol und zwei instantanen Quadrupolen

$$W_{221} = \frac{15}{64}\,\frac{3\,(\cos\theta_3 + 5\cos 3\,\theta_3) + 20\cos(\theta_1 - \theta_2)\,(1 - 3\cos 2\,\theta_3) + 70\cos(2\,\theta_1 - 2\,\theta_2)\cos\theta_3}{R_1^5R_2^4R_3^4}. \tag{3.32}$$

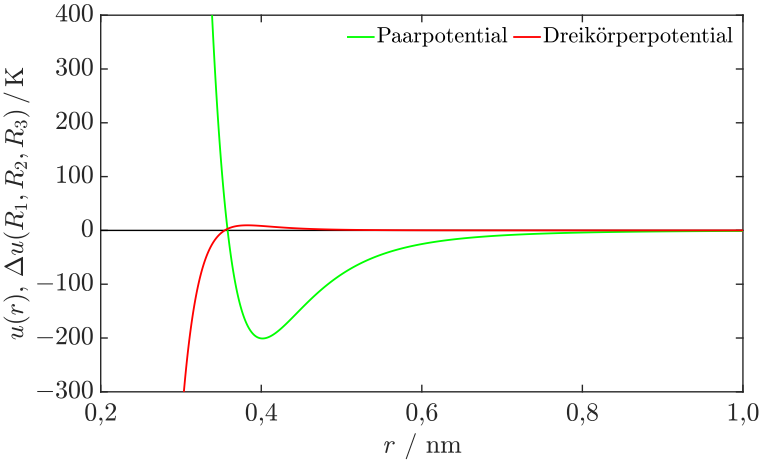
Die Wechselwirkungen zwischen drei instantanen Quadrupolen werden dargestellt durch

$$W_{222} = \frac{15}{128}\left[\frac{-27 + 220\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + 490\cos 2\,\theta_1\cos 2\,\theta_2\cos 2\,\theta_3}{R_1^5R_2^5R_3^5}\right.$$

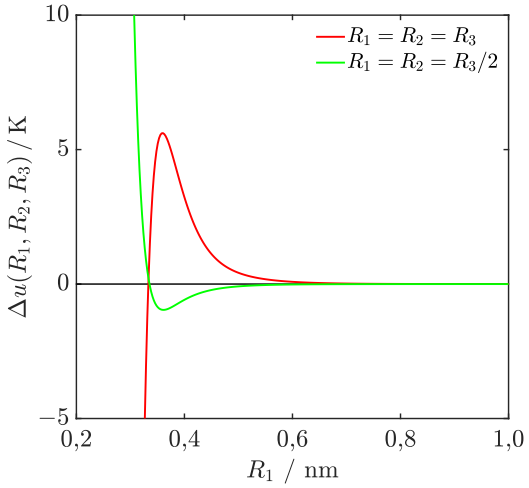
$$\left. + \frac{175\Big(\cos(2\,\theta_1 - 2\,\theta_2) + \cos(2\,\theta_1 - 2\,\theta_3) + \cos(2\,\theta_2 - 2\,\theta_3)\Big)}{R_1^5R_2^5R_3^5}\right]. \tag{3.33}$$

Um auch in diesem Fall die Invarianz gegenüber der Teilchennummerierung zu gewährleisten, werden für die Anteile W_{112}, W_{113} und W_{221} noch je zwei Permutationen berücksichtigt, indem die Indizes der Winkel und Abstände zyklisch vertauscht werden. Insgesamt besteht der Dispersionsbeitrag aus elf Termen.

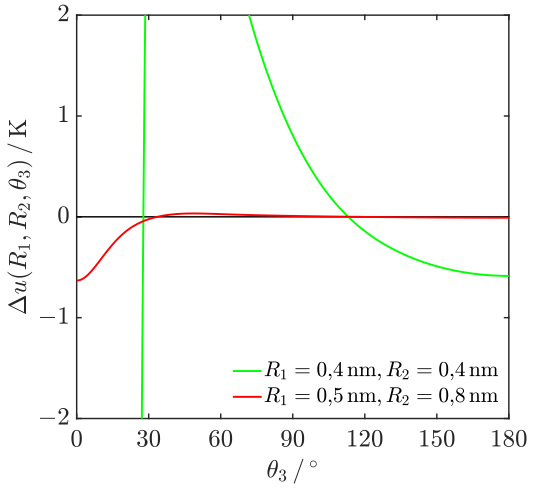
Die Verläufe des Dreikörperpotentials für die Triplettkonfiguration eines gleichseitigen Dreiecks und die einer linearen Anordnung sind für Argon in Abb. 3.6 (b) dargestellt. Wie bereits für Krypton erläutert, treten die größten Wechselwirkungen im Fall eines gleichseitigen Dreiecks auf. Im Gegensatz dazu liegen die geringsten Wechselwirkungsenergien für die Konfiguration vor, bei der sich alle drei Teilchen auf einer Geraden befinden und die beiden äußeren Teilchen denselben Abstand zum mittleren Teilchen haben.



(a) Verlauf des Paar- und EATM-Dreikörperpotentials im Fall eines gleichseitigen Tripletts von Krypton als Funktion des Abstandes.



(b) Potentialverläufe des *ab initio*-Dreikörperpotentials von Argon für ein gleichseitiges Dreieck und eine lineare Anordnung.



(c) Potentialverläufe des *ab initio*-Dreikörperpotentials von Argon für zwei unterschiedliche Tripletts in Abhängigkeit des Öffnungswinkels θ_3.

Abb. 3.6: Verläufe der Dreikörperpotentiale von Krypton und Argon.

In Abb. 3.6 (c) sind für unterschiedliche Abstände zwischen den Teilchen in einem Triplett die Potentialverläufe als Funktion des Winkels θ_3 aufgetragen. Bei kleinen Winkeln liegen die Teilchen j und k nahe beieinander, vgl. Abb. 3.4, und das Potential ist negativ. Wird der Winkel vergrößert, so nimmt das Potential zu und durchläuft einen Vorzeichenwechsel. Nach dem Durchlaufen eines Maximums tritt bei ca. 120° eine zweite Nullstelle auf. Für größere Winkel gehen die drei Teilchen immer mehr in eine lineare Konfiguration über und das Potential ist wieder negativ. Dies ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei kleinen Winkeln, da sich durch die lineare Anordnung ein Großteil der nichtadditiven Beiträge kompensiert. Die Verläufe für die beiden Abstandskombinationen zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten. Die absoluten Werte sind bei der Konfiguration mit $R_1 = R_2 =$ 0,4 nm jedoch deutlich größer als im Fall der größeren Teilchenabstände mit $R_1 = 0{,}5$ nm und $R_2 = 0{,}8$ nm.

An einigen Zustandspunkten wurden auch Simulationen mit dem *ab initio*-Dreikörperpotential von Cencek *et al.* [39] durchgeführt. Dieses Potential

$$\Delta u_{ijk}^{\mathrm{3B/C,Ar}} = \Delta u_{ijk}^{\mathrm{exp}} + \Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp_3}} + \Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp_4}} \tag{3.34}$$

enthält neben einem repulsiven Beitrag und einem gedämpften dispersiven Anteil dritter Ordnung, die denselben funktionalen Aufbau aufweisen wie das Potential von Jäger *et al.*, zusätzlich einen Term zur Beschreibung dispersiver Anteile vierter Ordnung. Der Anteil vierter Ordnung ist durch

$$\begin{aligned}\Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp_4}}(R_1,R_2,R_3) = \sum_{\substack{l_1,l_2,l_3,l_4=1\\ l_1+l_2+l_3+l_4\leq 6}}^{3} & D(\beta_{l_1l_2l_3l_4}^{(220)},R_1,R_2,R_3)\, W_{l_1l_2l_3l_4}^{(220)}\, Z_{l_1l_2l_3l_4}^{(220)} \\ & + D(\beta_{l_1l_2l_3l_4}^{(211)},R_1,R_2,R_3)\, W_{l_1l_2l_3l_4}^{(211)}\, Z_{l_1l_2l_3l_4}^{(211)} + \ldots \end{aligned} \tag{3.35}$$

gegeben [39]. Die Punkte stellen eine abkürzende Schreibweise für alle möglichen Permutationen der hochgestellten Indizes dar. Die Dispersionsterme vierter Ordnung $W_{l_1l_2l_3l_4}$ besitzen dieselbe Struktur wie die Terme dritter Ordnung und sind in der Arbeit von Bukowski und Szalewicz explizit angegeben [27,38]. Die Parameter der Potentialfunktion sind in Anhang F in Tab. F.5 aufgeführt.

In den durchgeführten Simulationen für Argon wurden die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen mit dem *ab initio*-Potential von Jäger *et al.* beschrieben. Wenn in einigen Fällen das Potential von Cencek *et al.* verwendet wurde, wird explizit darauf hingewiesen.

3.3 Multivariate Interpolation zur Berechnung von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen

Da bei der Berechnung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen die Summe über alle Triplettkonfigurationen der Teilchen gebildet werden muss, ist der Rechenaufwand von der Größenordnung $\mathcal{O}(N^3)$ und damit insbesondere bei Simulationen mit großen Teilchenzahlen wesentlich höher als für die Berechnung der Paarwechselwirkungen, für die der Rechenaufwand von der Größenordnung $\mathcal{O}(N^2)$ ist. Um dennoch innerhalb eines realistischen Zeitrahmens Simulationen durchführen zu können, wurde zur Berechnung des Dreikörperpotentials von Argon eine Interpolationsmatrix verwendet. Zu Beginn einer Simulation wird eine dreidimensionale Matrix mit Werten des Dreikörperpotentials einmalig gefüllt. Für die immer wiederkehrende Potentialberechnung während der Simulation wird auf diese Werte zugegriffen. Werte des Potentials für ein Triplett von Teilchen werden durch Interpolation in der Matrix berechnet. Um möglichst wenig Speicher durch die Matrix zu belegen, wird die Interpolation in Abhängigkeit der beiden Abstände R_1 und R_2 sowie dem zwischen diesen beiden Seiten eingeschlossenen Winkel θ_3 durchgeführt. Auf diese Weise werden in der Matrix nur Triplettkonfigurationen abgespeichert, die physikalisch sinnvoll sind und in einer Simulation vorkommen können. Bei einer Darstellung durch die drei Abstände wäre dies nicht immer der Fall. Da der dritte Abstand nicht größer als die Summe der beiden anderen Abstände sein kann, würde auf einige Einträge der Matrix bei der Interpolation niemals zugegriffen werden.

In dieser Arbeit wurde die lineare und kubische Interpolation unter Verwendung eines äquidistanten dreidimensionalen Gitters mit gleicher Stützstellenzahl in jeder Dimension untersucht. Unter Ausnutzung der Winkelsymmetrie muss für den Winkel θ_3 nur der Wertebereich von 0 bis π in der Matrix gespeichert werden. Es werden Interpolationsmatrizen mit 100 bis 600 Stützstellen in jeder Dimension betrachtet. Eine weitere Verfeinerung des Gitters war aufgrund des begrenzten Speicherplatzes nicht möglich. Im Maximalfall von 600 Stützstellen wurden 216×10^6 Werte in der Matrix gespeichert. Für die Interpolation werden Lagrange-Polynome der Form

$$f(r) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} f_n \prod_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{n_{\max}} \frac{r - r_m}{r_n - r_m} \tag{3.36}$$

verwendet. Darin bezeichnet f_n die Werte der Stützstellen an den Orten r_n. Es ergeben sich mit $n_{\max} = 2$ lokalen Stützstellen die Zusammenhänge

$$f(r)_{\text{lin}} = f_0 \frac{r - r_1}{r_0 - r_1} + f_1 \frac{r - r_0}{r_1 - r_0} \tag{3.37}$$

für die lineare Interpolation sowie mit $n_{\max} = 4$ lokalen Stützstellen

$$\begin{aligned} f(r)_{\text{kub}} =& f_0 \frac{(r-r_1)(r-r_2)(r-r_3)}{(r_0-r_1)(r_0-r_2)(r_0-r_3)} + f_1 \frac{(r-r_0)(r-r_2)(r-r_3)}{(r_1-r_0)(r_1-r_2)(r_1-r_3)} \\ &+ f_2 \frac{(r-r_0)(r-r_1)(r-r_3)}{(r_2-r_0)(r_2-r_1)(r_2-r_3)} + f_3 \frac{(r-r_0)(r-r_1)(r-r_2)}{(r_3-r_0)(r_3-r_1)(r_3-r_2)} \end{aligned} \tag{3.38}$$

für die kubische Interpolation im eindimensionalen Fall. Die Stützstellen werden stets so gewählt, dass sie gleichmäßig um den zu interpolierenden Wert angeordnet sind. Bei der Interpolation in drei Dimensionen ist mehr als eine Gleichung erforderlich. Im Fall der linearen Interpolation werden insgesamt $2^3 = 8$ Stützstellen benötigt und sieben Gleichungen ausgewertet. Diese sind in Anhang E aufgeführt. Eine schematische Darstellung der dreidimensionalen linearen Interpolation ist in Abb. 3.7 dargestellt, in dem beispielhaft zuerst bezüglich des Abstandes R_1, anschließend bezüglich R_2 und im letzten Schritt in Bezug auf den Winkel θ_3 interpoliert wird. Abb. 3.8 veranschaulicht die kubische Interpolation. In diesem Fall werden $4^3 = 64$ Gitterpunkte benötigt. Der interpolierte Wert wird mit 21 Gleichungen berechnet. Die Gleichungen sind in Anhang E zusammengestellt. Bei der kubischen Interpolation müssen die Ränder der Interpolationsmatrix so gewählt werten, dass stets zwei Stützstellen auf beiden Seiten der betrachteten Abstände und Winkel in der Matrix vorliegen.

Bei der Klärung der Frage, ob die Interpolation überhaupt und welche Interpolationsmethode am besten geeignet ist, müssen die Genauigkeit der Interpolation und die benötigte Rechenzeit betrachtet werden. Für die Untersuchung der Genauigkeit der Interpolation wurde das Dreikörperpotential für Argon bei drei unterschiedlichen Dichten, jeweils eine im Bereich des Gas-, Flüssigkeits- und überkritischen Gebietes, und verschiedenen Stützstellenzahlen zwischen 100 und 600 berechnet. Die prozentualen Abweichungen vom exakten Wert sind für Systeme mit 128 und 500 Teilchen in Abb. 3.9 doppelt-logarithmisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen der Werte für die kubische Interpolation um bis zu fünf Größenordnungen geringer sind als die für die lineare Interpolation und für hohe Stützstellenzahlen nur wenige ppm betragen. Bei der linearen Interpolation sinkt der Fehler quadratisch mit der Stützstellenzahl, während er bei der kubischen Interpolation mit der vierten Potenz sinkt. Bei höheren Dichten weist die Interpolation geringere Abweichungen als bei niedrigen Dichten auf. Dies ist darin begründet, dass bei gleicher Stützstellenzahl die Abstände zwischen zwei Werten in der Interpolationsmatrix bei hohen Dichten kleiner sind und somit auch der Fehler kleiner ist. Dies trifft auch auf den Einfluss der Teilchenzahl zu. Bei konstanter Dichte ist das zu simulierende Volumen für 128 Teilchen kleiner als für 500 Teilchen, sodass die Stützstellen dichter beieinander liegen. Somit weist die kubische Interpolation in Systemen mit 128 Teilchen bei der di-

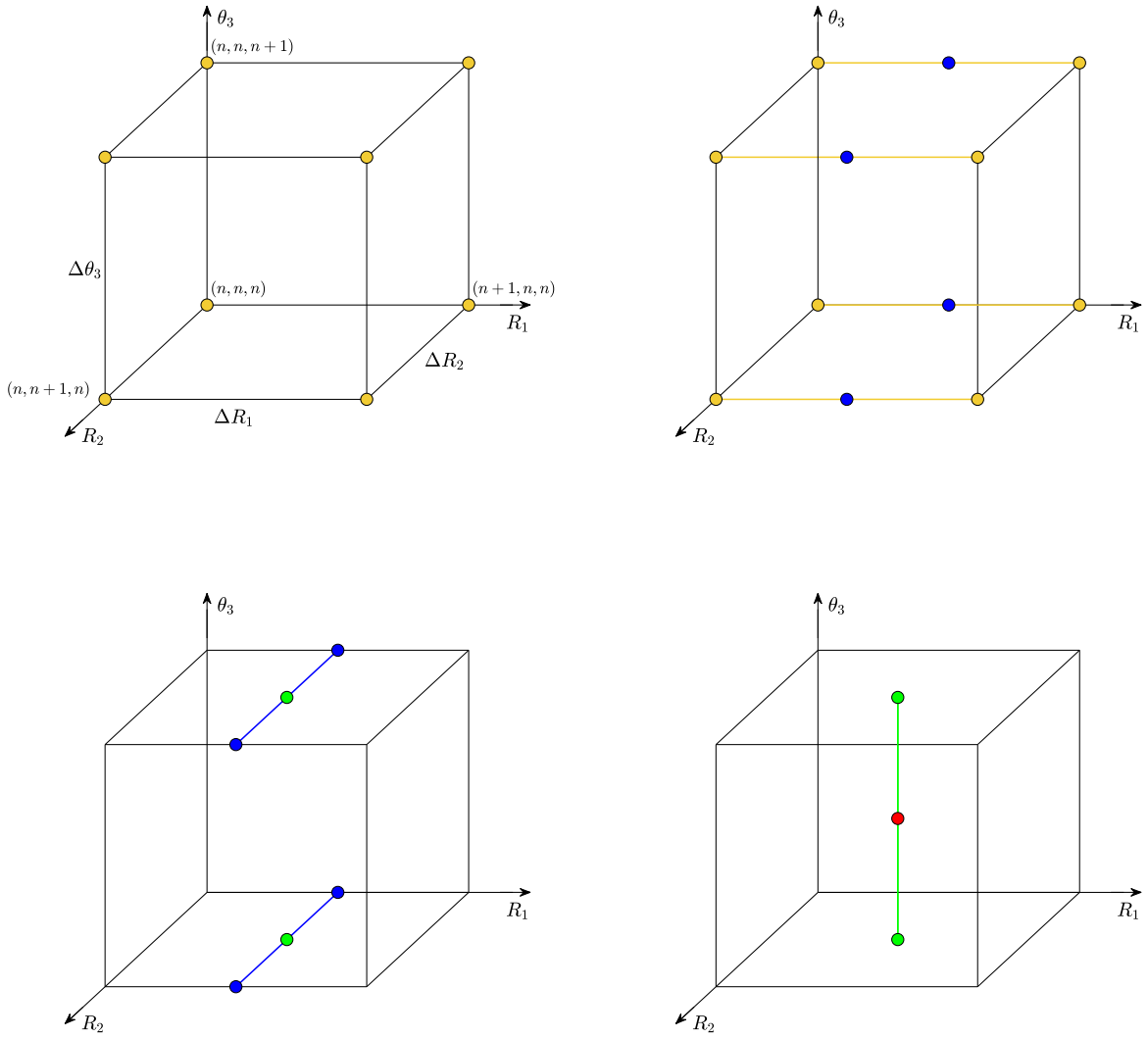


Abb. 3.7: Visualisierung der dreidimensionalen linearen Interpolation.

mensionslosen Dichte $\rho^* = 0{,}8$ die geringsten Abweichungen auf. Anhand von Abb. 3.9 wird deutlich, dass die kubische Interpolation der linearen in jedem Fall hinsichtlich der Genauigkeit überlegen ist.

Darüber hinaus wurde untersucht, wie die Rechenzeit mit der Teilchenzahl zunimmt und wie effizient eine Parallelisierung ist. Die Rechnungen wurden auf einem Hochleistungsrechensystem durchgeführt, auf dem 96 Rechenknoten mit 2 x Intel Xeon Broadwell E5-2680v4 CPU Prozessoren, 14 Kernen und 256 GB Hauptspeicher je Knoten über ein Mellanox FDR Infiniband Netzwerk miteinander verbunden sind. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.10 dargestellt. In Abb. 3.10 (a) und (b) ist zu erkennen, dass alle Rechenzeiten mit der Ordnung $\mathscr{O}(N^3)$ in Abhängigkeit von der Teilchenzahl ansteigen. Die Berechnung des

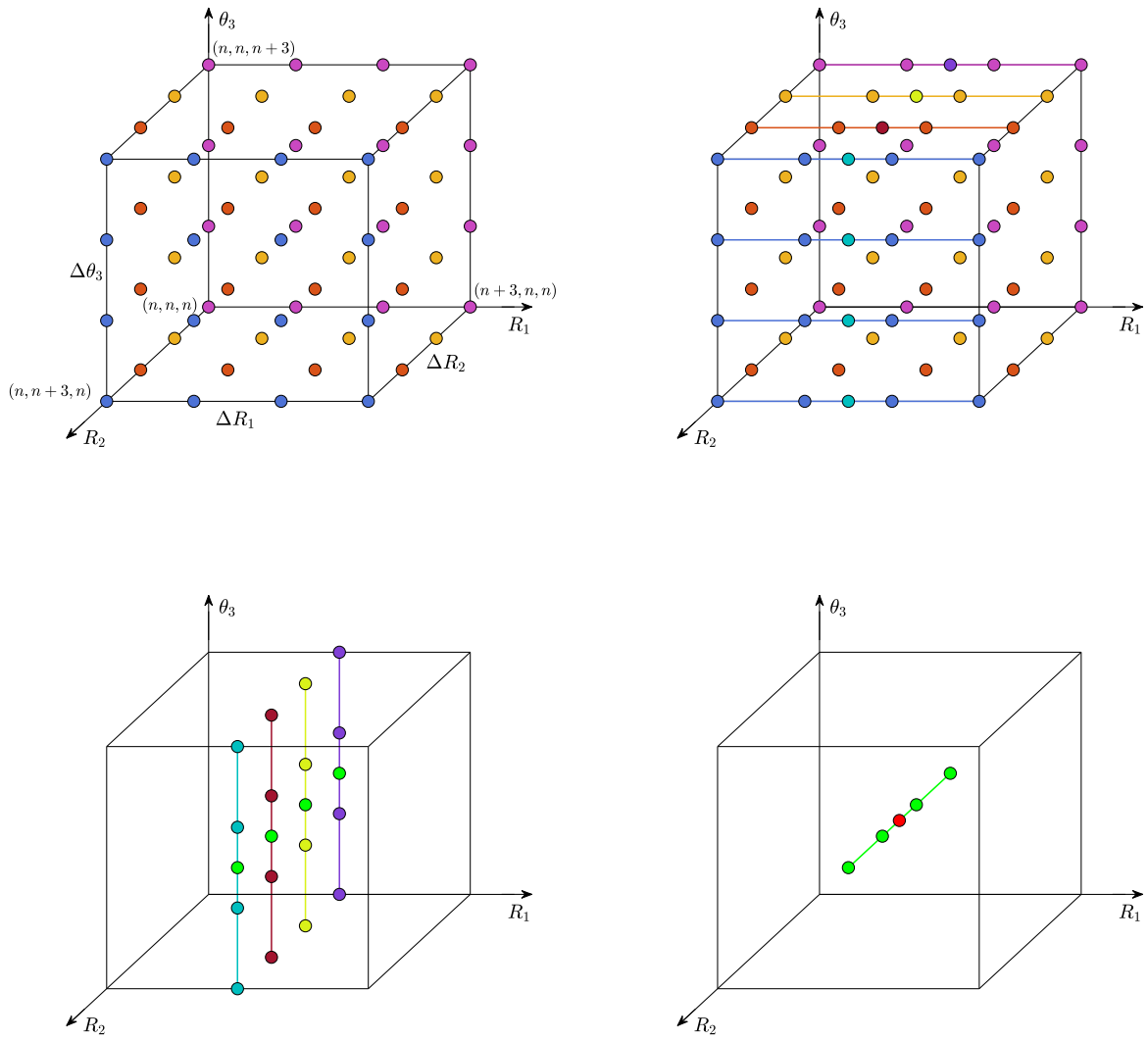


Abb. 3.8: Visualisierung der dreidimensionalen kubischen Interpolation.

Dreikörperpotentials für Argon mit der kubischen Interpolation verläuft etwa doppelt so schnell wie die Berechnung der analytischen Funktion. Da bei der linearen Interpolation nur sieben statt 21 Gleichungen ausgewertet werden müssen, benötigt sie nur etwa ein Viertel der Rechenzeit der analytischen Funktion. Beim EATM-Dreikörperpotential von Krypton führt die Interpolation aufgrund des einfachen funktionalen Aufbaus nicht zu einer Reduzierung der Rechenzeit. Wenn die Anzahl der Prozessoren erhöht wird, sinkt in allen Fällen die Rechenzeit signifikant, vgl. Abb. 3.10 (a) und (b). Die Qualität der Parallelisierung kann durch den Speed-up als das Verhältnis aus Rechenzeit des sequentiellen Codes zur Rechenzeit des parallelisierten Codes beurteilt werden. Im Optimum liefert eine Verdoppelung der Prozessoren eine Halbierung der Rechenzeit. Dies wird durch die

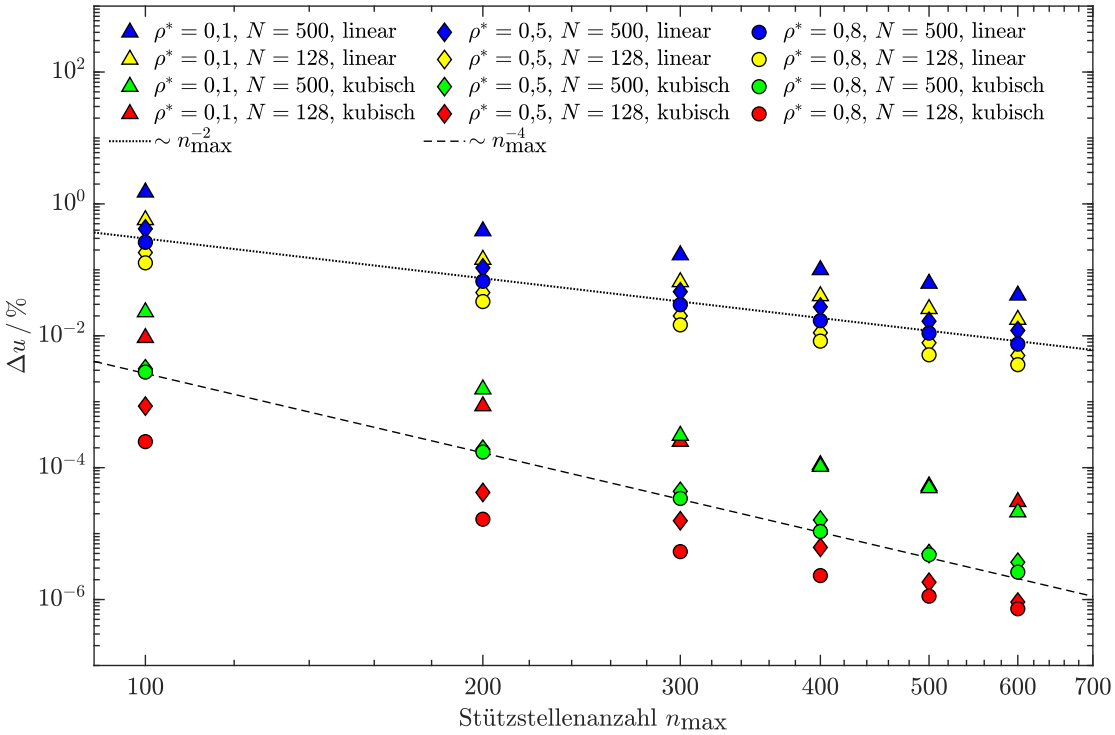
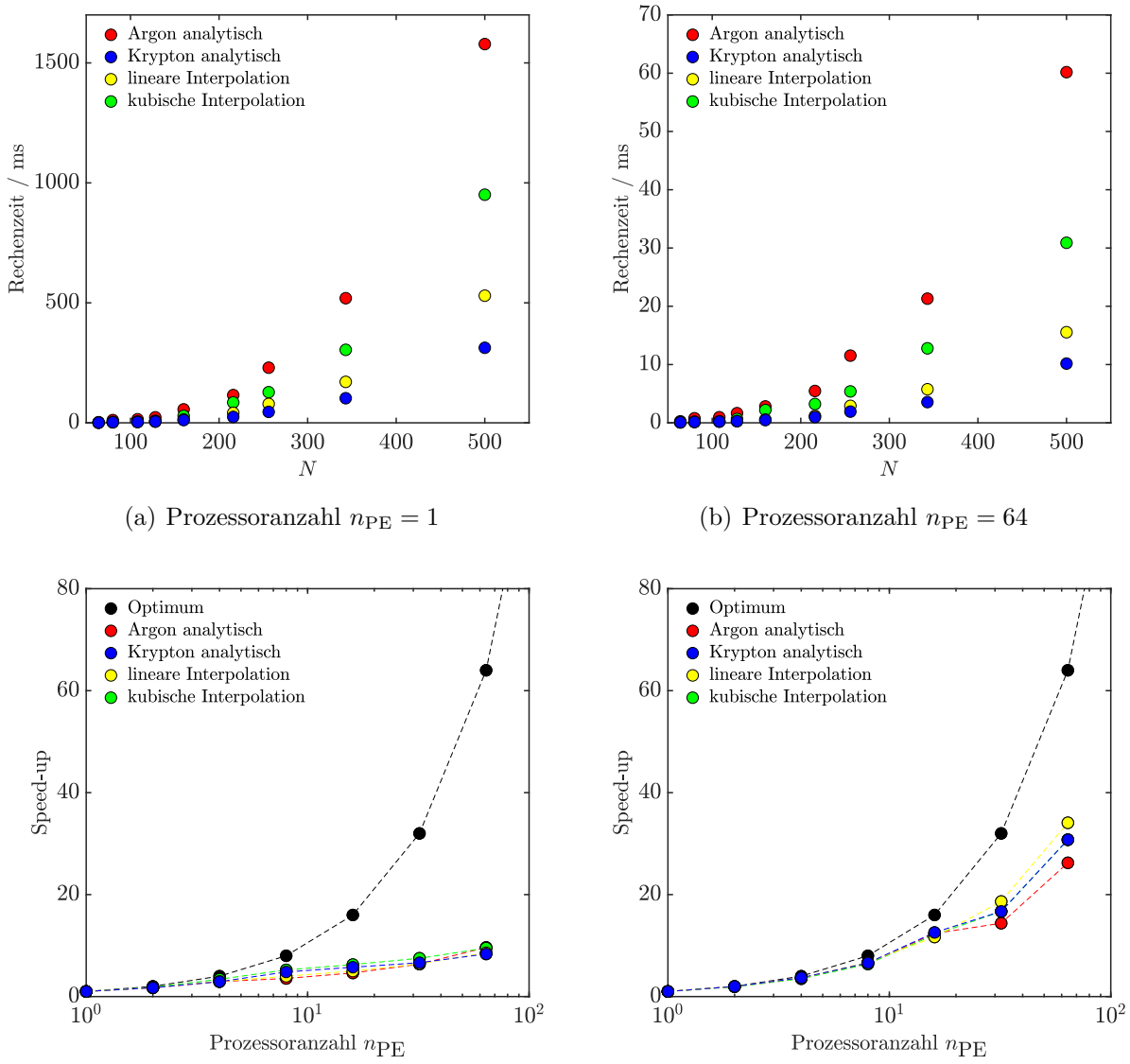


Abb. 3.9: Prozentuale Abweichungen der mit der linearen und kubischen Interpolation berechneten Werte vom exakten Wert des *ab initio*-Dreikörperpotentials für Argon für 128 und 500 Teilchen bei unterschiedlichen Dichten aufgetragen über der maximalen Stützstellenzahl je Variable.

schwarz gestrichelte Kurve in Abb. 3.10 (c) und (d) dargestellt. Bis zur Allokierung von 16 Prozessoren ist der Speed-up sehr nahe am Optimum. Bei mehr als 16 Prozessoren flachen die Verläufe unabhängig vom verwendeten Potential oder der Interpolationsmethode ab. Im Fall von 64 Teilchen ist der Speed-up nicht so hoch wie für 500 Teilchen, da die erforderliche Zeit für die Kommunikation zwischen den Prozessoren unabhängig vom Rechenaufwand ist. Dieser Overhead macht sich am stärksten bei kleinen Teilchenzahlen bemerkbar. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Rechenzeit für die Interpolation unabhängig von der Anzahl der Stützstellen ist. Eine größere Anzahl an Stützstellen verfeinert zwar das Gitter, ändert jedoch nicht die Anzahl an durchzuführenden Rechenschritten. Daher ist es sinnvoll, stets die maximale Anzahl an Stützstellen zu wählen, um bei gleicher Rechenzeit eine höhere Genauigkeit zu erreichen. Aus dieser Untersuchung folgt, dass die Rechenzeiten mit beiden Interpolationsmethoden wesentlich reduziert werden können.

Durch die um mehrere Größenordnungen höhere Genauigkeit stellt die kubischen Interpolation im Vergleich zur linearen Interpolation eine effiziente Alternative zur Potentialberechnung mit Gewährleistung einer Genauigkeit weit innerhalb der statistischen Unsicherheit dar und wird deshalb in dieser Arbeit für die Berechnung der beiden *ab initio*-



(a) Prozessoranzahl $n_{\mathrm{PE}} = 1$

(b) Prozessoranzahl $n_{\mathrm{PE}} = 64$

(c) Teilchenzahl $N = 64$

(d) Teilchenzahl $N = 500$

Abb. 3.10: Rechenzeit und Speed-up durch Parallelisierung der Berechnung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen einer Konfiguration im Flüssigkeitsgebiet für Argon und Krypton für ein System mit 64 und 500 Teilchen bei der Auswertung der analytischen Potentialfunktionen sowie der linearen und kubischen dreidimensionalen Interpolation.

Dreikörperpotentiale für Argon verwendet. Dagegen findet die Interpolation bei der Berechnung des Dreikörperpotentials für Krypton keine Anwendung, da bei vergleichbarer Genauigkeit die Rechenzeiten größer sind als bei der Berechnung der analytischen Potentialfunktion.

3.4 Paar- und nichtadditive Dreikörperpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid

In diesem Abschnitt wird zunächst die Modellierung der Wechselwirkungen von linearen Molekülen beschrieben. Anschließend werden die Paar- und nichtadditiven Dreikörperpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid vorgestellt.

3.4.1 Modellierung der Wechselwirkungen zwischen linearen Molekülen

Während Edelgase aus einzelnen Atomen bestehen und deren Lage zueinander damit als reine Funktion des Abstandes r zwischen zwei Teilchen berechnet werden kann, muss bei linearen und nichtlinearen Molekülen ihre Form berücksichtigt werden. Bei linearen Molekülen wird ein lokales kartesisches Koordinatensystem für jedes Molekül verwendet, dessen Ursprung im Schwerpunkt auf der Molekülachse liegt. Die z-Achse liegt in der Längsachse des Moleküls, um die ein lineares Molekül rotationssymmetrisch ist und kein Rotationsträgheitsmoment besitzt, weil die Massen in den Atomkernen konzentriert sind. Die x- und y-Achsen stehen senkrecht aufeinander und senkrecht auf der z-Achse. Für die Beschreibung der Lage von zwei linearen Molekülen i und j zueinander werden neben dem Abstand der beiden Schwerpunkte die drei Winkel θ_i, θ_j und ϕ eingeführt. Diese geometrischen Beziehungen sind in Abb. 3.11 verdeutlicht.

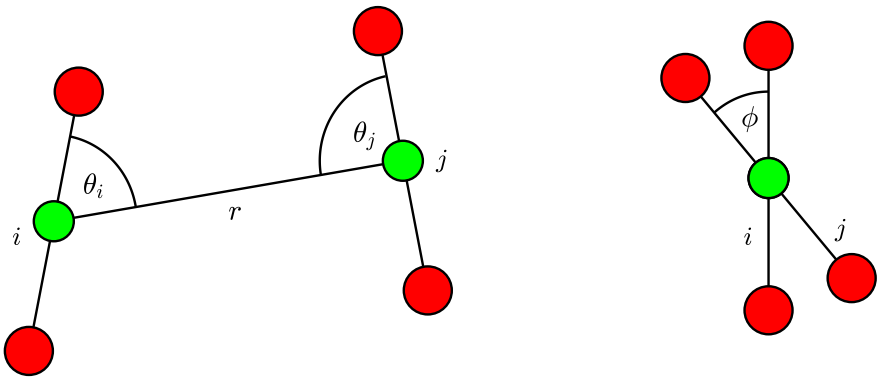


Abb. 3.11: Beschreibung der geometrischen Lage zwischen zwei linearen Molekülen durch die vier Variablen r, θ_i, θ_j und ϕ.

θ_i und θ_j sind die Winkel, die die Molekülachsen mit dem Verbindungsvektor der Schwerpunkte einschließen. Mit dem Dieder- bzw. Torsionswinkel ϕ wird beschrieben, wie stark

die Ebenen, die von den Molekülachsen und dem Verbindungsvektor aufgespannt werden, gegeneinander verdreht sind. Neben diesem lokalen Koordinatensystem wird die Orientierung im Raum durch einen Molekülvektor $\boldsymbol{e}_i$ beschrieben, der in der Molekülachse und damit der z-Achse des lokalen Koordinatensystems liegt und auf die Länge eins normiert ist. Zur Modellierung des Potentials werden entlang der Molekülachse in unterschiedlichen Abständen um den Schwerpunkt Wechselwirkungszentren, auch Sites genannt, gesetzt. Für symmetrische Moleküle sind die Wechselwirkungszentren symmetrisch um den Schwerpunkt angeordnet. Die Sites werden mit den Indizes a für Molekül i und b für Molekül j beschrieben. Die Abstände zum Molekülschwerpunkt werden mit z_a bzw. z_b bezeichnet. Die maximale Anzahl an Wechselwirkungszentren je Molekül wird durch $a_{\max}$ und $b_{\max}$ ausgedrückt. Das Gesamtwechselwirkungspotential $u_{ij}(r, \theta_i, \theta_j, \phi)$ zwischen den Molekülen i und j wird aus der Summe der Site-Site-Wechselwirkungen aufgebaut. Ausgehend von der Beschreibung der Lage über die vier Größen r, θ_i, θ_j und ϕ und den konstanten Abständen z_a und z_b der Wechselwirkungszentren zum Molekülschwerpunkt werden die Site-Site-Wechselwirkungen durch Funktionen dargestellt, die nur vom Site-Site-Abstand $R_{ij,ab}$ abhängen. In Abb. 3.12 sind beispielhaft für zweier lineare Moleküle die Anordnung der Wechselwirkungszentren und die Site-Site-Wechselwirkungen dargestellt. Beide Moleküle bestehen aus je drei Atomen (grün und rot) von zwei unterschiedlichen Stoffen. Für jedes Molekül sind insgesamt $a_{\max} = b_{\max} = 5$ Wechselwirkungszentren (oranges Kästchen) symmetrisch um den Molekülschwerpunkt angeordnet. Die Site-Site-Wechselwirkungen werden durch die orangenen Verbindungslinien visualisiert.

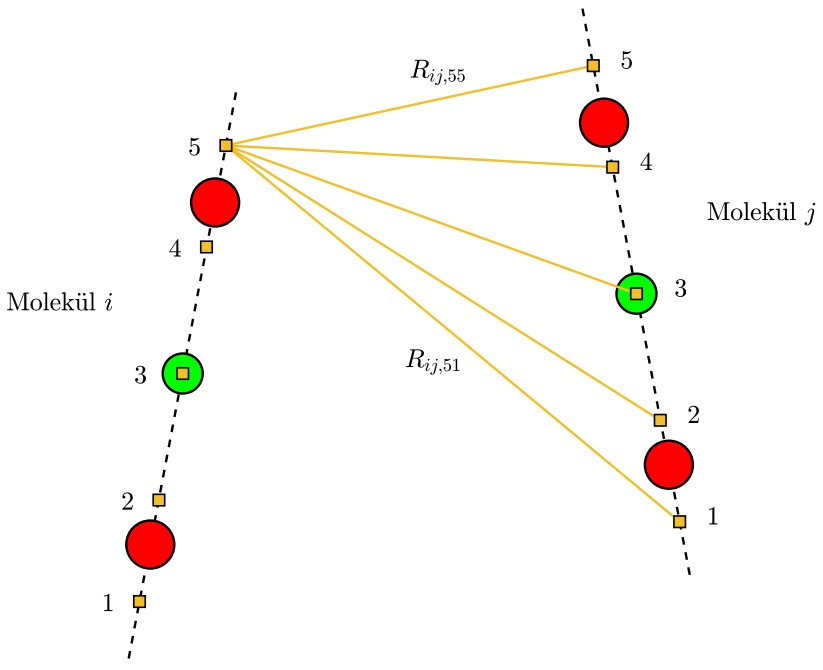


Abb. 3.12: Geometrische Darstellung der Site-Site-Wechselwirkungen linearer Moleküle.

3.4.2 *Ab initio*-Paarpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid

Für Stickstoff wird das *ab initio*-Paarpotential von Hellmann [108] verwendet. Mit fünf Wechselwirkungszentren je Molekül setzt sich das Paarpotential aus 25 Anteilen der Site-Site-Wechselwirkungen

$$u_{ij}(r,\theta_i,\theta_j,\phi) = \sum_{a=1}^{5}\sum_{b=1}^{5} u_{ij,ab}\left[R_{ij,ab}(r,\theta_i,\theta_j,\phi)\right] \tag{3.39}$$

zusammen, die jeweils durch Funktionen der Form

$$u_{ij,ab}(R_{ij,ab}) = A_{ab}\exp(-\alpha_{ab}R_{ij,ab}) - f_6(b_{ab},R_{ij,ab})\frac{C_{6\,ab}}{R_{ij,ab}^6} + \frac{q_{i,a}q_{j,b}}{R_{ij,ab}} \tag{3.40}$$

modelliert werden. Mit $f_6(b,R)$ wird die bereits bei den Edelgasen vorgestellte Tang−Toennies-Dämpfungsfunktion

$$f_6(b,R) = 1 - \exp(-bR)\sum_{k=0}^{6}\frac{(bR)^k}{k!} \tag{3.41}$$

bezeichnet. Neben den Termen für die repulsiven und attraktiven Anteile berücksichtigt der dritte Term Coulomb-Wechselwirkungen, die die unterschiedliche Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls beschreiben. Die Ladungen $q_{i,a}$ und $q_{j,b}$ sitzen an den Orten der Wechselwirkungszentren. In den Werten der Partialladungen ist der Faktor $1/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$ bereits enthalten und wird daher nicht explizit aufgeführt. Die Summe der Ladungen innerhalb eines Moleküls ist null, da das Stickstoffmolekül nach außen neutral ist.

Für Kohlendioxid wird das Paarpotential von Hellmann [109]

$$u(r,\theta_i,\theta_j,\phi) = \sum_{a=1}^{7}\sum_{b=1}^{7} u_{ij,ab}\left[R_{ij,ab}(r,\theta_i,\theta_j,\phi)\right] \tag{3.42}$$

verwendet. Es ist aus sieben Wechselwirkungszentren pro Molekül aufgebaut. Das Paarpotential wird somit aus 49 Site-Site-Wechselwirkungen

$$u_{ij,ab}(R_{ij,ab}) = A_{ab}\exp(-\alpha_{ab}R_{ij,ab}) - f_6(b_{ab},R_{ij,ab})\frac{C_{6\,ab}}{R_{ij,ab}^6} - f_8(b_{ab},R_{ab})\frac{C_{8\,ab}}{R_{ij,ab}^8} + \frac{q_{i,a}q_{j,b}}{R_{ij,ab}} \tag{3.43}$$

gebildet. Der Beitrag für dispersive Wechselwirkungen setzt sich aus dem führenden Term $\sim R_{ij,ab}^{-6}$ und dem Term $\sim R_{ij,ab}^{-8}$ zusammen. Da auch Kohlendioxidmoleküle neutral sind, ist die Summe der sieben Partialladungen null. Die Werte der Parameter, der Partialladungen und der Abstände der Wechselwirkungszentren vom Molekülschwerpunkt für

Stickstoff und Kohlendioxid sind in Anhang F in den Tab. F.7 und F.8 aufgeführt.

Die Wechselwirkungsenergie hängt stark von der Lage und Orientierung der Moleküle zueinander ab. Sie ist exemplarisch für Stickstoff für sechs Konfigurationen als Funktion des Schwerpunktabstandes zwischen zwei Molekülen in Abb. 3.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Nulldurchgänge und Werte der Potentialminima über einen großen Wertebereich erstrecken und im Bereich kleiner bis mittlerer Abstände liegen. Für große Abstände nähern sich alle Verläufe einander an und konvergieren im Grenzfall sehr großer Abstände gegen null. bei großen Abständen nähert sich das Verhalten dem zweier reiner linearer Quadrupole an, weil der Einfluss der intramolekularen Ausdehnung im Verhältnis zum Abstand der Moleküle kleiner wird.

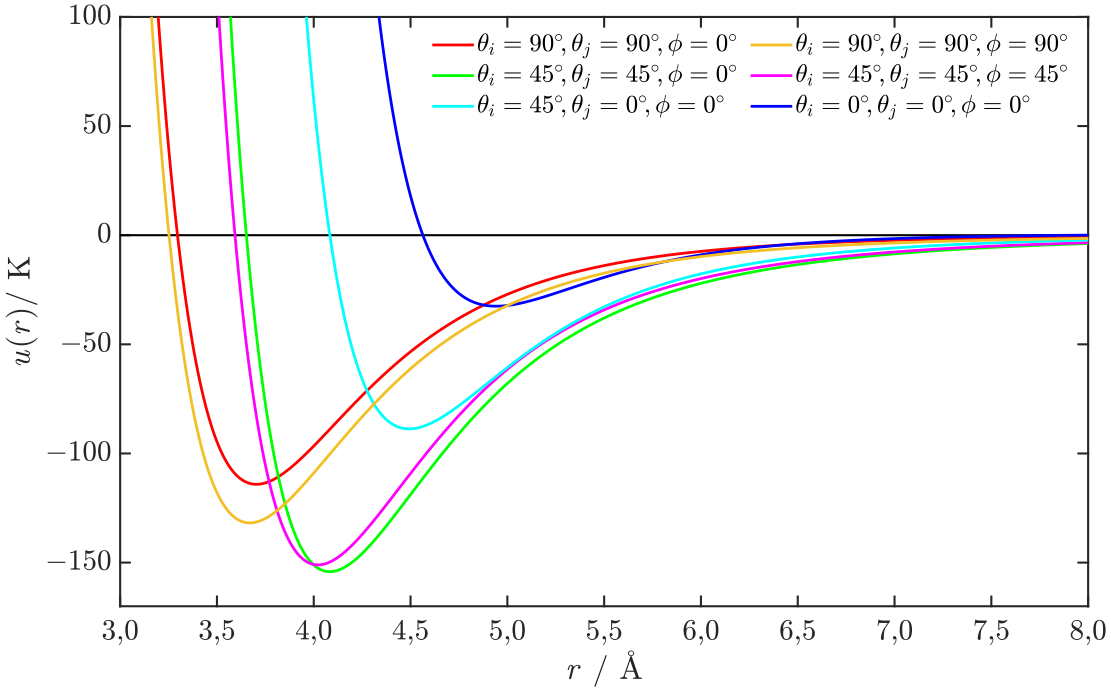


Abb. 3.13: Verläufe des *ab initio*-Paarpotentials von Stickstoff als Funktion des Schwerpunktabstandes für unterschiedliche Konfigurationen von zwei Stickstoffmolekülen.

3.4.3 Nichtadditive Dreikörperpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid

Die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen für lineare Moleküle werden analog zu den Paarwechselwirkungen durch Site-Site-Site-Wechselwirkungen beschrieben, deren Wechselwirkungszentren auf der Molekülachse positioniert werden. Die Anzahl und Positionierung auf der Molekülachse muss jedoch nicht mit denen des Paarpotentials über-

einstimmen. Für Stickstoff und Kohlendioxid werden die Dreikörperpotentiale von Hellmann [108, 110] verwendet, die sich gemäß

$$\Delta u_{ijk} = \Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp}} + \Delta u_{ijk}^{\mathrm{ind}} + \Delta u_{ijk}^{\mathrm{exch}} \tag{3.44}$$

aus einem dispersiven, einem induktiven und, im Fall von Kohlendioxid, einem Austauschanteil zusammensetzen.

Für Stickstoff werden je Molekül zwei Wechselwirkungszentren verwendet, die symmetrisch um den Molekülschwerpunkt positioniert sind. Der dispersive Anteil für Stickstoff wird aus Axilrod−Teller−Muto-Potentialen aufgebaut. Der Ausdruck für den dispersiven Anteil lautet

$$\Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp}} = \frac{C_{9\,\mathrm{iso}}}{8} \sum_{a=6}^{7} \sum_{b=6}^{7} \sum_{c=6}^{7} \frac{1 + 3\,\cos\theta_{i,a} \cos\theta_{j,b} \cos\theta_{k,c}}{R_{ij,ab}^3 R_{ik,ac}^3 R_{jk,bc}^3} \tag{3.45}$$

mit dem ortsgemittelten und damit isotropen Parameter $C_{9\,\mathrm{iso}}$. Die Nummerierung der Wechselwirkungszentren schließt an die Nummerierung des Paarpotentials an, sodass sie für Stickstoff mit sechs startet.

Der induktive Anteil der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen wird aus den drei Beiträgen

$$\Delta u_{ijk}^{\mathrm{ind}} = \Delta u_{i,jk}^{\mathrm{ind}} + \Delta u_{j,ik}^{\mathrm{ind}} + \Delta u_{k,ij}^{\mathrm{ind}} \tag{3.46}$$

aufgebaut. Die Beiträge beschreiben jeweils für eines der drei Moleküle die Nichtadditivität der induktiven Wechselwirkung mit den Partialladungen der anderen beiden Moleküle. Unter Vernachlässigung von Hyper- und Quadrupelpolarisierbarkeiten ist die auf das Molekül i mit seinen a Sites wirkende nichtadditive induktive Wechselwirkung allgemein aufgrund des Zusammenhangs

$$\Delta u_{i,jk}^{\mathrm{ind}} = -\sum_{a=1}^{a_{\max}} \boldsymbol{E}_{ij,a}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\alpha}_{i,a} \boldsymbol{E}_{ik,a} \tag{3.47}$$

von den elektrischen Feldern $\boldsymbol{E}_{ij,a}$ und $\boldsymbol{E}_{ik,a}$, die die Partialladungen der Moleküle j und k im im Wechselwirkungszentrum a von Molekül i erzeugen, und dem Polarisierbarkeitstensor $\boldsymbol{\alpha}_{i,a}$ abhängig [110]. Über das Coulomb-Gesetz kann das elektrische Feld durch

$$\boldsymbol{E}_{ij,a} = -\sum_{b=1}^{b_{\max}} q_{j,b} \frac{\boldsymbol{R}_{ij,ab}}{R_{ij,ab}^3} \tag{3.48}$$

in Beziehung zu den Abständen und Partialladungen der Wechselwirkungszentren gesetzt werden. Für Stickstoff wird in Gl. (3.47) eine ortsgemittelte und damit isotrope Polari-

sierbarkeit α_{iso} des Moleküls verwendet, wodurch die Komplexität abnimmt. Man erhält die induktiven Anteile für die Wirkung der Moleküle j und k auf Molekül i durch

$$\Delta u_{i,jk}^{\mathrm{ind}} = -\frac{\alpha_{\mathrm{iso}}}{2} \sum_{a=6}^{7} (\boldsymbol{E}_{ij,a} \cdot \boldsymbol{E}_{ik,a}) = -\frac{\alpha_{\mathrm{iso}}}{2} \sum_{a=6}^{7} \left[\left(\sum_{b=1}^{5} q_{j,b} \frac{\boldsymbol{R}_{ij,ab}}{R_{ij,ab}^3} \right) \cdot \left(\sum_{c=1}^{5} q_{k,c} \frac{\boldsymbol{R}_{ik,ac}}{R_{ik,ac}^3} \right) \right]. \quad (3.49)$$

Analog findet man die Gleichungen zur Berechnung der Anteile $\Delta u_{j,ik}^{\mathrm{ind}}$ und $\Delta u_{k,ij}^{\mathrm{ind}}$. Für Stickstoff ist kein Austauscheffekt $\Delta u_{ijk}^{\mathrm{exch}}$ vorhanden.

Der dispersive Anteil im Dreikörperpotential für Kohlendioxid wird ebenfalls mit dem Axilrod−Teller−Muto-Potential als Ansatzfunktion

$$\Delta u_{ijk}^{\mathrm{disp}} = \sum_{a=1}^{3} \sum_{b=1}^{3} \sum_{c=1}^{3} \frac{C_{9\,abc}}{R_{ij,ab}^3 R_{ik,ac}^3 R_{jk,bc}^3} (1 + 3 \cos\theta_{i,a} \cos\theta_{j,b} \cos\theta_{k,c}) \quad (3.50)$$

mit drei Sites je Molekül gebildet. Im Gegensatz zu Stickstoff unterscheiden sich die Parameter $C_{9\,abc}$ für die Wechselwirkungen zwischen den Sites. Beim induktiven Beitrag $\Delta u_{ijk}^{\mathrm{ind}}$ wird die Polarisierbarkeit durch den Polarisierbarkeitstensor

$$\boldsymbol{\alpha}_{i,a} = (\alpha_{a\parallel} - \alpha_{a\perp})\, \boldsymbol{e}_i \boldsymbol{e}_i^{\mathrm{T}} + \alpha_{a\perp} \boldsymbol{I} \quad (3.51)$$

ersetzt, dessen Elemente mit den Werten der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Molekülachse gebildet werden. Mit $\boldsymbol{e}_i$ wird der auf die Länge 1 normierte Molekülvektor von Molekül i bezeichnet. $\boldsymbol{I}$ ist die Einheitsmatrix. Die Austauschwechselwirkungen $\Delta u_{ijk}^{\mathrm{exch}}$ werden für Kohlendioxid durch

$$\begin{aligned} \Delta u_{ijk}^{\mathrm{exch}} = & \sum_{a=1}^{5} \sum_{b=1}^{5} \sum_{c=1}^{5} \sum_{l_a l_b l_c} \mathcal{P}_{l_a}(\cos\theta_{i,a}) \mathcal{P}_{l_b}(\cos\theta_{j,b}) \mathcal{P}_{l_c}(\cos\theta_{k,c}) \quad (3.52) \\ & \times \left[A_{abc}^{l_a l_b l_c} \exp\left(-a R_{ijk,abc}\right) + B_{abc}^{l_a l_b l_c} \exp\left(-b R_{ijk,abc}\right) + C_{abc}^{l_a l_b l_c} \exp\left(-c R_{ijk,abc}\right) \right] \end{aligned}$$

beschrieben. Darin bezeichnet $\mathcal{P}$ Legendre-Polynome, die bereits in Abschnitt 3.2 erläutert wurden. Die Parameter des Dreikörperpotentials für Kohlendioxid sind dem Artikel von Hellmann [110] zu entnehmen.

Aufgrund der komplexen analytischen Funktionen wird sehr viel Rechenzeit für die Potentialberechnung benötigt. Eine Interpolation wie bei den Edelgasen ist jedoch aufgrund der Abhängigkeit von nicht nur drei, sondern neun Variablen, drei Schwerpunktabständen und sechs Orientierungswinkeln, nicht möglich, weil der benötigte Speicherplatz zur Erzeugung einer neundimensionalen Interpolationsmatrix mit genügend Stützstellen, um eine hohe Genauigkeit zu erzielen, nicht ausreichend ist.

3.5 Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs

Wenn mit molekularen Simulationen sehr genaue Werte für die makroskopischen Zustandsgrößen eines Fluids berechnet werden sollen, müssen Korrekturen für Quanteneffekte semi-klassisch berücksichtigt werden. Sie sind temperaturabhängig und ihr Einfluss nimmt mit sinkender Temperatur zu. In dieser Arbeit wird die semi-klassische Korrektur von Feynman und Hibbs verwendet [77]. Da der Anteil der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen wesentlich geringer als der der Paarwechselwirkungen ist, werden keine Quantenkorrekturen für Dreikörperwechselwirkungen berücksichtigt.

Bei der Korrektur von Feynman und Hibbs wird die Ortsunschärfe eines Teilchens der Masse m durch eine Gauß-Verteilung mit der Standardabweichung $\hbar/\sqrt{12mk_\mathrm{B}T}$ dargestellt [98, 265], wobei $\hbar$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum ist. Basierend auf der Theorie der Pfadintegraldarstellung der Quantenmechanik von Feynman [77] schlugen Feynman und Hibbs eine Taylorreihenentwicklung des Potentials (TFH) an der Stelle $\bar{x} = 0$ [231]

$$u_\mathrm{TFH}(r,T) = \sum_{n=0}^{m} \frac{1}{n!} \left(\frac{\hbar^2}{12mk_\mathrm{B}T} \right)^n \nabla^{2n} u(r), \qquad m = 1, 2, \ldots \tag{3.53}$$

um die mittlere Teilchenposition

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} x(t)\,\mathrm{d}t \tag{3.54}$$

entlang des Pfades $x(t)$ vor [77]. In der Reihe treten immer gerade Potenzen von $\hbar$ und des Nabla-Operators auf. Im Folgenden bezieht sich die Bezeichnung der Ordnung der Korrektur für Quanteneffekte auf die größte vorkommende Potenz von $\hbar$. Die Gleichung für die Korrektur zweiter Ordnung (FH2) lautet [98, 265]

$$u_\mathrm{FHzu}(r,T) = \frac{\hbar^2}{12mk_\mathrm{B}T} \left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + 2\,\frac{\partial u(r)}{\partial r} r^{-1} \right], \tag{3.55}$$

sodass sich das Gesamtwechselwirkungspotential der Paarwechselwirkungen

$$u_\mathrm{FH2}(r,T) = u(r) + \frac{\hbar^2}{12mk_\mathrm{B}T} \left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + 2\,\frac{\partial u(r)}{\partial r} r^{-1} \right] \tag{3.56}$$

aus dem klassischen Potential und einem temperaturabhängigen Korrekturterm, für dessen Berechnung die erste und zweite Ableitung des klassischen Potentials nach dem Teil-

chenabstand bestimmt werden müssen, zusammensetzt. Aus Gl. (3.55) ist ersichtlich, dass die Korrektur neben der Temperatur auch von der Teilchenmasse m und damit dem betrachteten Stoff abhängig ist. Je schwerer die betrachteten Teilchen sind, desto geringer ist der Effekt ausgeprägt. Der semi-klassische Verlauf des Paarpotentials mit der Korrektur zweiter Ordnung von Feynman und Hibbs ist für Argon in Abb. 3.14 für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Potentialverlauf mit sinken-

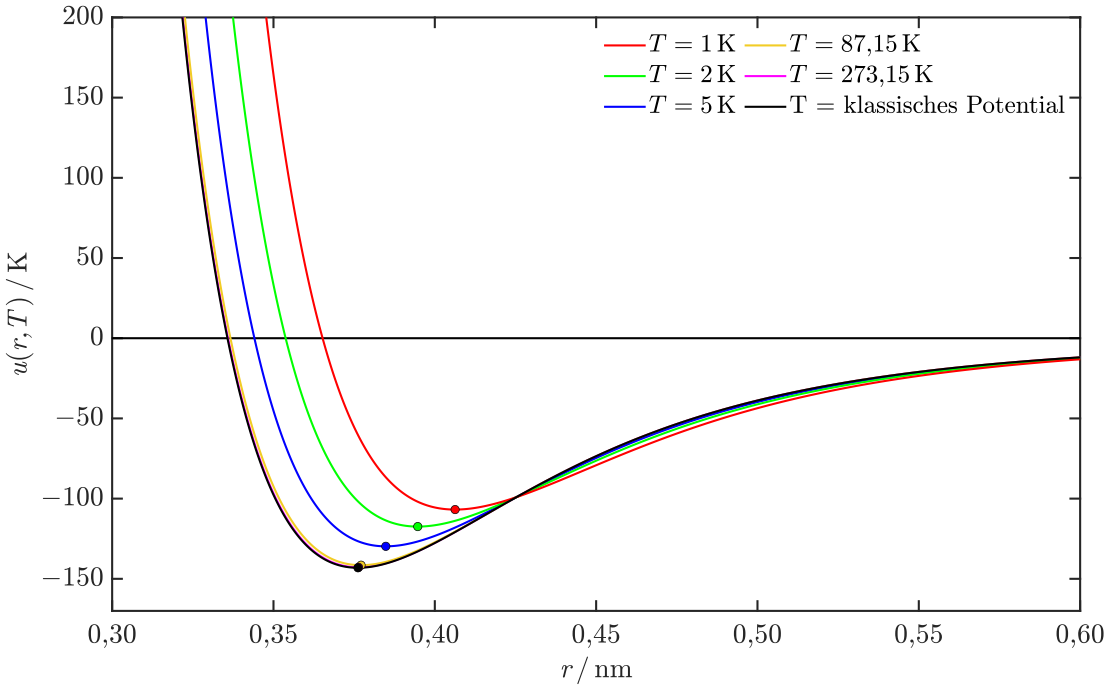


Abb. 3.14: Verlauf des *ab initio*-Paarpotentials von Argon unter Berücksichtigung der Korrektur zweiter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs für unterschiedliche Temperaturen. Der Punkt kennzeichnet das Minimum des Potentials bei der jeweiligen Temperatur.

der Temperatur abflacht und sich sowohl die Nullstelle als auch das Potentialminimum zu größeren Abständen hin verschieben. Aufgrund der Verschiebung des Potentialminimums treten im niedrigen Temperaturbereich abstoßende Kräfte bis zu größeren Teilchenabständen auf als bei hohen Temperaturen. Mit steigender Temperatur nähert sich das Potential dem klassischen Verlauf immer weiter an und geht im Grenzfall $T \to \infty$ in das klassische Paarpotential über. Wird die Taylorreihe nicht nach dem ersten, sondern erst nach dem zweiten Glied abgebrochen, erhält man das Gesamtwechselwirkungspotential mit der

Korrektur vierter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs (FH4) [77]

$$u_{\mathrm{FH4}}(r,T) = u(r) + \frac{\hbar^2}{12mk_{\mathrm{B}}T}\left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + 2\,\frac{\partial u(r)}{\partial r}r^{-1}\right] + \frac{\hbar^4}{288m^2k_{\mathrm{B}}^2T^2}\left[4\frac{\partial^3 u(r)}{\partial r^3} + \frac{\partial^4 u(r)}{\partial r^4}\right], \tag{3.57}$$

in die zusätzlich die dritte und vierte partielle Ableitung des Potentials einfließen. In Abb. 3.15 ist die prozentuale Abweichung des Potentials mit Korrektur vierter Ordnung vom Potential mit Korrektur zweiter Ordnung als Funktion des Teilchenabstandes dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Einfluss des zweiten Korrekturterms um mehrere Größenordnungen kleiner als der führende Term ist.

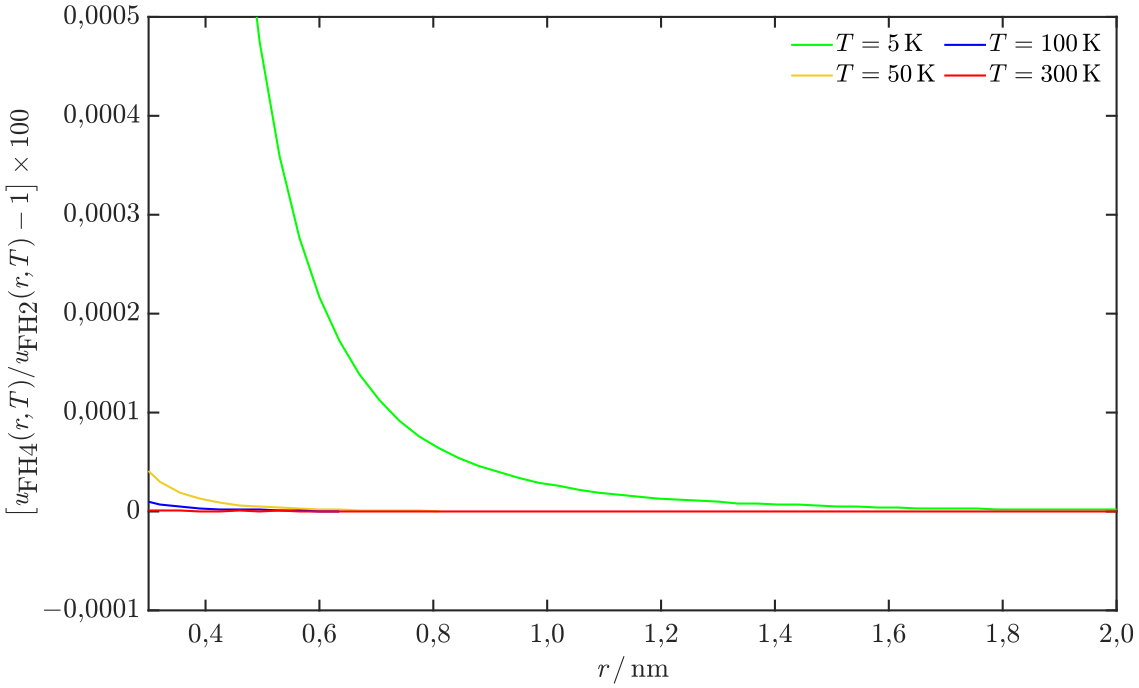


Abb. 3.15: Prozentuale Abweichung des *ab initio*-Paarpotentials von Argon mit der Korrektur vierter Ordnung von dem Potential mit der Korrektur zweiter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs für unterschiedliche Temperaturen als Funktion des Teilchenabstandes.

Sesé [231] untersuchte unterschiedliche Korrekturen für Quanteneffekte für Neon. Es wurden mit beiden Korrekturen von Feynman und Hibbs nahezu identische Werte für den Druck und die spezifische Wärmekapazität berechnet und betont, dass die Korrekturen vierter Ordnung das Anwendungsgebiet der Korrektur zweiter Ordnung nicht vergrößern. Darüber hinaus geht mit der Berechnung der dritten und vierten Ableitungen nahezu eine Verdoppelung der Rechenzeit für die Paarpotentiale einher, da die Verbesserung durch

die genauere Potentialberechnung innerhalb der numerischen Unsicherheit der Simulation liegt. Aus diesen Gründen kann der zusätzliche Term der Korrektur vierter Ordnung in sehr guter Näherung für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe und Temperaturbereiche vernachlässigt werden.

Für Moleküle resultieren aus dem Nabla-Operator der Taylorreihenentwicklung, vgl. Gl. (3.53), neben den Ableitungen nach den Abständen weitere Ableitungen nach den Winkeln der Hauptachsen des Moleküls. Die Korrektur zweiter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs lautet für lineare Moleküle

$$u_{\mathrm{FH2}}(r,T) = u(r) + \frac{\hbar^2}{12 k_{\mathrm{B}} T}\left\{\frac{1}{m}\left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + 2\,\frac{\partial u(r)}{\partial r} r^{-1}\right] + \frac{1}{2I}\sum_{i=1}^{2}\left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial \psi_{i,a}^2} + \frac{\partial^2 u(r)}{\partial \psi_{i,b}^2}\right]\right\}. \tag{3.58}$$

Darin stellen $\partial^2 u(r)/\partial\psi_{i,a}^2$ und $\partial^2 u(r)/\partial\psi_{i,b}^2$ die zweiten partiellen Ableitungen des Potentials nach den Winkeln $\psi_{i,a}$ und $\psi_{i,b}$ dar, um die zwei beliebig wählbare Hauptachsen, die orthogonal zueinander und zur Längsachse des linearen Moleküls i sind, gedreht werden. Mit I wird das Rotationsträgheitsmoment um die beiden Hauptachsen orthogonal zur rotationssymmetrischen Längsachse des linearen Moleküls bezeichnet. Mit r wird in Gl. (3.58) der Abstand zwischen Site a von Molekül i zu Site b von Molekül j abgekürzt. Exemplarisch berechnet sich die erste Ableitung des Potentials nach dem Winkel $\psi_{i,a}$ zu

$$\frac{\partial U}{\partial \psi_{i,a}} = \frac{\partial U}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial \psi_{i,a}} = \frac{\partial U}{\partial r}\frac{-1}{r}\left(r_x\frac{\partial r_x}{\partial \psi_{i,a}} + r_y\frac{\partial r_y}{\partial \psi_{i,a}} + r_z\frac{\partial r_z}{\partial \psi_{i,a}}\right) = -\frac{\partial U}{\partial r}\frac{\nabla_{\psi_{i,a}}\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}{r}. \tag{3.59}$$

Ausgehend von dem Molekülvektor eines Moleküls i

$$\mathbf{e}_i = \begin{pmatrix} e_{ix} \\ e_{iy} \\ e_{iz} \end{pmatrix} \tag{3.60}$$

lassen sich die beiden orthogonalen Hauptachsen

$$\mathbf{s}_{i,x} = \begin{pmatrix} -e_{ix}e_{iy} \\ e_{ix}^2 + e_{iz}^2 \\ -e_{iz}e_{iy} \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \mathbf{s}_{i,y} = \begin{pmatrix} -e_{iz} \\ 0 \\ e_{ix} \end{pmatrix} \tag{3.61}$$

berechnen.

Die für die Ableitungen nach den Winkeln erforderlichen Ausdrücke werden unter Zuhilfenahme der allgemeinen Drehmatrix

$$\mathbf{R}_{\mathbf{s}}(\alpha) = \begin{pmatrix} s_1^2(1-\cos\alpha)+\cos\alpha & s_1 s_2(1-\cos\alpha)-s_3\sin\alpha & s_1 s_3(1-\cos\alpha)+s_2\sin\alpha \\ s_2 s_1(1-\cos\alpha)+s_3\sin\alpha & s_2^2(1-\cos\alpha)+\cos\alpha & s_2 s_3(1-\cos\alpha)-s_1\sin\alpha \\ s_3 s_1(1-\cos\alpha)-s_2\sin\alpha & s_3 s_2(1-\cos\alpha)+s_1\sin\alpha & s_3^2(1-\cos\alpha)+\cos\alpha \end{pmatrix} \tag{3.62}$$

zur Drehung um einen beliebigen Vektor $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)^\intercal$ berechnet. Nach Ableiten der Einträge der Drehmatrix nach α liefert die Auswertung im Grenzwert kleiner Drehungen mit $\alpha = 0$ für $\mathbf{s}_{i,x}$

$$\left[\frac{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{s}_{i,x}}(\alpha)}{\partial\alpha}\right]_{|\alpha=0} = \begin{pmatrix} 0 & e_{iy}e_{iz} & e_{ix}^2+e_{iz}^2 \\ -e_{iy}e_{iz} & 0 & e_{ix}e_{iy} \\ -e_{ix}^2-e_{iz}^2 & -e_{ix}e_{iy} & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.63}$$

womit

$$\nabla_{\psi_{i,a}}\mathbf{r} = \begin{pmatrix} 0 & e_{iy}e_{iz} & e_{ix}^2+e_{iz}^2 \\ -e_{iy}e_{iz} & 0 & e_{ix}e_{iy} \\ -e_{ix}^2-e_{iz}^2 & -e_{ix}e_{iy} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{ix} \\ e_{iy} \\ e_{iz} \end{pmatrix} z_a = \begin{pmatrix} e_{iz} \\ 0 \\ -e_{ix} \end{pmatrix} z_a \tag{3.64}$$

bezogen auf das Wechselwirkungszentrum a in der Entfernung z_a vom Schwerpunkt des Moleküls i folgt. Abschließend wird das Vektorprodukt zum Verbindungsvektor $r = R_{ij,ab}$ zwischen Site a von Molekül i und Site b von Molekül j dividiert durch den Abstand zu

$$\frac{\partial r}{\partial \psi_{i,a}} = -\frac{\nabla_{\psi_{i,a}}\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}{r} = -\frac{z_a}{r}\left(r_x e_{iz} - r_z e_{ix}\right) \tag{3.65}$$

gebildet. Die Berechnung der ersten Ableitung des Potentials nach dem Winkel $\psi_{i,b}$ sowie der zweiten Ableitungen des Potentials nach beiden Winkeln erfolgt analog.

Die Temperaturabhängigkeit des korrigierten Potentials muss bei der Berechnung von Zustandsgrößen in den in Kapitel 2 vorgestellten isothermen Ensembles berücksichtigt werden, da in die Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach der Temperatur einfließen. Die Ausdrücke zur Berechnung von Phasenraumfunktionen aus Ensemblemittelwerten für temperaturabhängige Potentiale sind in Anhang B in den Tab. B.8, B.13, B.18 und B.31 aufgeführt. Im Folgenden wird nur die Korrektur zweiter Ordnung für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs betrachtet und mit der Abkürzung FH gekennzeichnet.

3.6 Korrekturen für große Reichweiten

Aufgrund der endlichen Systemgröße in molekularen Simulationen können nur Wechselwirkungen für Teilchenabstände bis zur halben Boxlänge berechnet werden. Daher werden nur Wechselwirkungen eines Teilchens mit allen anderen Teilchen, die sich in einer Kugel mit dem Radius r_{cut}, dem Cutoff-Radius, um das betrachtete Teilchen befinden, explizit berechnet. Alle Wechselwirkungen mit Teilchen außerhalb der Kugel werden nicht explizit berücksichtigt. Die vernachlässigten Beiträge von Teilchen jenseits des Cutoff-Radius werden durch die Long-Range-Korrektur (LRC) erfasst. Diese Korrektur mit

$$U_{\mathrm{ges}} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i \\ r_{ij}<r_{\mathrm{cut}}}}^{N} u(r_{ij}) + U_{\mathrm{LRC}} \tag{3.66}$$

wird zu den explizit berechneten Beiträgen addiert, um das Gesamtwechselwirkungspotential U_{ges} zu erhalten. Die Korrekturen für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen müssen getrennt voneinander bestimmt werden.

Für Systeme, die nur aus sphärischen Molekülen bestehen, kann die Korrektur für die Paarwechselwirkungen (2B) einer beliebigen Größe A über den Zusammenhang

$$A(r)_{\mathrm{LRC_{2B}}} = \frac{1}{2} N\rho \int_{r_{\mathrm{cut}}}^{\infty} a(r) g_{\mathrm{2B}}(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r \tag{3.67}$$

als Integral über die radiale Paarverteilungsfunktion $g_{\mathrm{2B}}(r)$ berechnet werden [7]. Die radiale Paarverteilungsfunktion ist der Quotient der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r zu finden, zur Wahrscheinlichkeit, in diesem Abstand auf ein Teilchen in einem System derselben Dichte mit zufälliger Partikelverteilung zu stoßen. Die radiale Paarverteilungsfunktion wird durch

$$g_{\mathrm{2B}}(r) = \frac{1}{\rho^2 N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \tag{3.68}$$

definiert [7, 82]. Für drei unterschiedliche Dichten sind die Verläufe der Paarverteilungsfunktion für das Lennard-Jones-Potential, bezogen auf die Paarverteilung eines idealen Gases, in Abb. 3.16 als Funktion des dimensionslosen Abstandes dargestellt. Alle drei Verläufe weisen ein globales Maximum beim Abstand $r^* = 1$ auf. Mit wachsendem Abstand zeigt sich ein stark gedämpftes Schwingungsverhalten. Bei kleinen Abständen, $r^* < 1$, sind die repulsiven Kräfte so stark, dass sich die Teilchen nicht durchdringen können. Deshalb fällt der Verlauf nahe eins steil ab und nähert sich null an. Bei der Dichte $\rho^* = 0{,}8$, die charakteristisch für eine Flüssigkeit ist, weist der Verlauf mehrere ausgeprägte Maxima

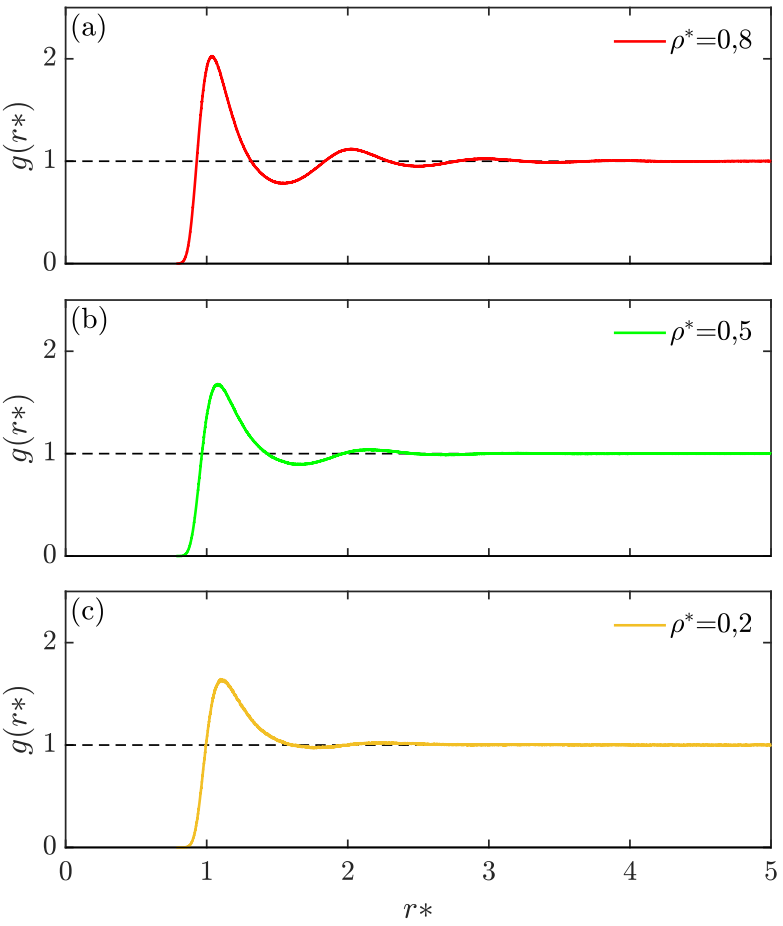


Abb. 3.16: Verläufe der Paarverteilungsfunktion von Argon für unterschiedliche Dichten.

und Minima auf. Die Maxima treten bei ganzzahligen Abständen auf, und die Minima sind symmetrisch zwischen ihnen angeordnet. Dieses Verhalten ist auf die strukturierte Teilchenverteilung in einer Flüssigkeit zurückzuführen. Die Teilchen ordnen sich in strukturierten Schalen um ein Teilchen an. Der Abstand entspricht etwa dem Abstand, bei dem das Potentialminimum des Paarpotentials liegt, vgl. Abb. 3.5. In diesem Abstand kompensieren sich die abstoßenden und anziehenden Kräfte, sodass ein stabiler Gleichgewichtszustand vorliegt. Mit abnehmender Dichte werden die mittleren Abstände zwischen den Teilchen größer und sie sind gleichmäßiger im Raum verteilt. Die radiale Paarverteilungsfunktion weist nur noch ein schwaches Hauptmaximum auf.

Diese Diskussion zeigt, dass die Amplitude der radialen Paarverteilungsfunktion mit wachsendem Abstand schnell abnimmt. Zur Berechnung der Long-Range-Korrekturen kann deshalb für $r > r_{\mathrm{cut}}$ näherungsweise $g_{\mathrm{2B}}(r) = 1$ gesetzt werden. Mit dieser Näherung

berechnet sich die Long-Range-Korrektur zu

$$U_{\mathrm{LRC}} = 2\pi N\rho \int\limits_{r_{\mathrm{cut}}}^{\infty} u(r) r^2 \mathrm{d}r. \tag{3.69}$$

Die Long-Range-Korrektur für das Lennard-Jones-Potential wird in der Literatur unter anderem von Allen und Tildesley [7] sowie Frenkel und Smit [82] zu

$$U_{\mathrm{LRC,\,LJP}} = 2\pi N\rho \int\limits_{r_{\mathrm{cut}}}^{\infty} u(r) r^2 \mathrm{d}r = 8\pi N\varepsilon\rho \left(\frac{1}{9} \frac{\sigma^{12}}{{r_{\mathrm{cut}}}^9} - \frac{1}{3} \frac{\sigma^6}{{r_{\mathrm{cut}}}^3} \right) \tag{3.70}$$

angegeben und kann direkt auf das Soft-Sphere-Potential übertragen werden. In den isochoren Ensembles werden zusätzlich auch Long-Range-Korrekturen für die Volumenableitungen der potentiellen Energie benötigt. Die Gleichungen für ihre Berechnung erhält man, indem in Gl. (3.69) das Paarpotential durch die Volumenableitungen ersetzt wird.

Für Krypton und Argon werden die Long-Range-Korrekturen durch numerische Integration über die *ab initio*-Paarpotentiale berechnet. Bei linearen Molekülen muss streng genommen die Abhängigkeit des Wechselwirkungspotentials von der Orientierung der Moleküle zueinander berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit zur Berechnung der Long-Range-Korrekturen für diesen Fall wird von Lustig angegeben [146]. Da die Abstände der Wechselwirkungszentren in einem Molekül bei großen Teilchenabständen allerdings klein gegenüber dem Schwerpunktabstand der beiden Moleküle sind, können alternativ alle Site-Site-Abstände näherungsweise gleich dem Schwerpunktabstand gesetzt werden. Die Long-Range-Korrekturen für Stickstoff und Kohlendioxid werden dann, analog zu denen der Edelgase, durch numerische Integration, vgl. Gl. (3.69), mit dem Schwerpunktabstand als Integrationsvariable berechnet. Dafür werden die Parameter der Terme für die repulsiven und dispersiven Potentialanteile A, α, C_6, C_8 und b der *ab initio*-Paarpotentiale gemittelt. Die gemittelten Werte $\bar{A}$, $\bar{\alpha}$, $\bar{C_6}$, $\bar{C_8}$ und $\bar{b}$ sind in Anhang F in Tab. F.9 aufgeführt. Die Long-Range-Korrekturen für die langsamer abklingenden Coulomb-Wechselwirkungen werden in Abschnitt 3.7 behandelt.

In Abb. 3.17 sind die Verläufe der Long-Range-Korrekturen für die vier untersuchten Stoffe als Funktion des Cutoff-Radius dargestellt. Die Verläufe sind in dimensionslosen Größen dargestellt und müssen mit dem Vorfaktor $N\rho^*$ multipliziert werden, der von dem simulierten Zustandspunkt abhängig ist. Alle Verläufe sind qualitativ ähnlich, liegen im Bereich negativer Energien und konvergieren für große Cutoff-Radien asymptotisch gegen null. Es treten nur negative Werte auf, da die Potentialfunktionen bei größeren Abständen zwischen den Teilchen von den dispersiven Anteilen dominiert werden.

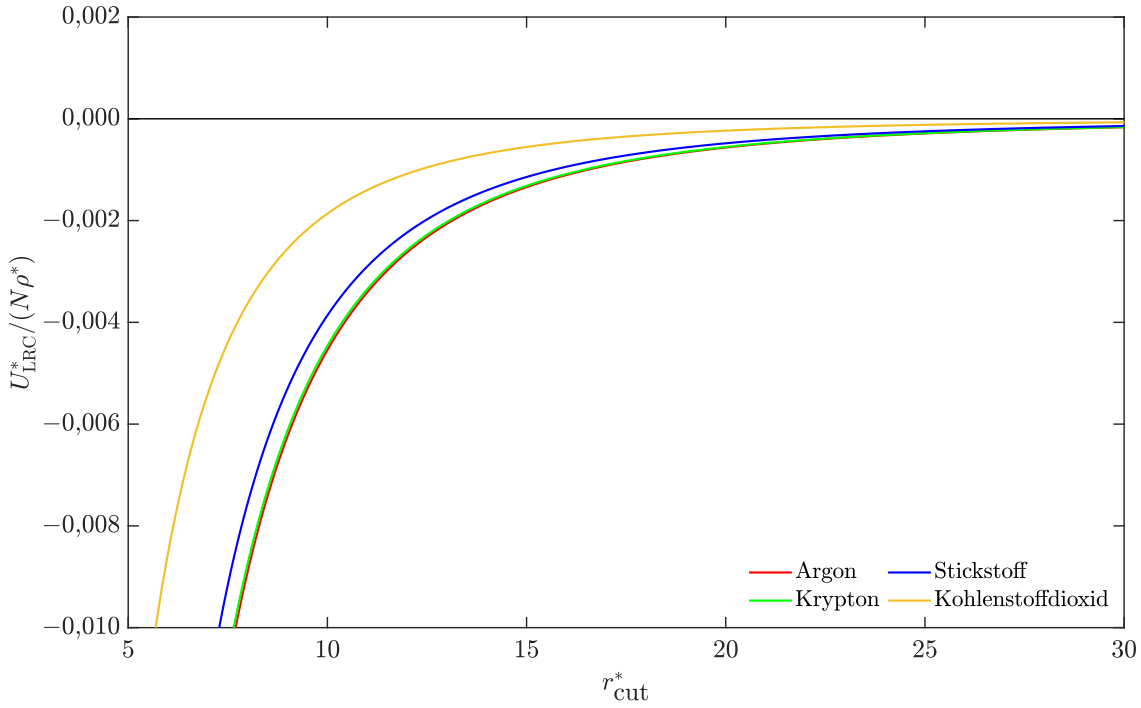


Abb. 3.17: Long-Range-Korrekturen für Argon, Krypton, Stickstoff und Kohlendioxid als Funktion des Cutoff-Radius.

Wenn in einer semi-klassischen Simulation Korrekturen für Quanteneffekte berücksichtigt werden, muss in Gl. (3.69) statt des klassischen Potentials das korrigierte Potential eingesetzt werden. Mit der Korrektur zweiter Ordnung von Feynman und Hibbs ergibt sich

$$U_{\mathrm{LRC,FH2}} = 2\pi N\rho \int_{r_{\mathrm{cut}}}^{\infty} \left\{ u(r)r^2 + \frac{\hbar^2}{12mk_{\mathrm{B}}T} \left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} r^2 + 2\,\frac{\partial u(r)}{\partial r} r \right] \right\} \mathrm{d}r. \tag{3.71}$$

Long-Range-Korrekturen für nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen sind wesentlich aufwendiger zu berechnen als für Paarwechselwirkungen. Beispielsweise müssen nicht nur Tripletts berücksichtigt werden, in denen alle drei Abstände, sondern auch solche, in denen nur zwei Abstände oder ein Abstand größer als der Cutoff-Radius sind. Die für die radiale Paarverteilungsfunktion getroffene Vereinfachung für größere Abstände gilt daher im Allgemeinen nicht für die Dreiteilchenverteilungsfunktion. In der Literatur werden verschiedene Ansätze für Long-Range-Korrekturen für nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen diskutiert. Anta *et al.* geben eine Korrektur in Abhängigkeit der drei Abstände R_1, R_2 und R_3 an [12]. Die Dreiteilchenverteilungsfunktion $g_{3\mathrm{B}}(R_1, R_2, R_3)$ wird dabei als Produkt der zu den drei Abständen gehörenden Paarverteilungsfunktionen aufgebaut und mit dem Boltzmann-Faktor gedämpft. Aufgrund des hohen numerischen Aufwandes zur

Berechnung der Korrekturen, des geringen Beitrags der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen gegenüber den Paarwechselwirkungen, dem schnellen Abklingen der Dreikörperwechselwirkungen mit r^{-9} als führendem Term sowie der Verwendung des maximal möglichen Cutoff-Radius auch für Dreikörperwechselwirkungen werden in dieser Arbeit die Long-Range-Korrekturen für Dreikörperwechselwirkungen nicht berücksichtigt.

3.7 Berechnung von Coulomb-Wechselwirkungen

Neben der Long-Range-Korrektur der repulsiven und dispersiven Potentialbeiträge sind bei Molekülen auch die Coulomb-Wechselwirkungen der Partialladungen zu berücksichtigen, die bei der Potentialberechnung ebenfalls beim Cutoff-Radius abgeschnitten werden. Da sich die potentielle Energie der Ladungs-Ladungs-Interaktionen $u^{qq} \sim r^{-1}$ verhält [8], klingen sie wesentlich langsamer als die dispersiven Wechselwirkungen ab. Zur Behandlung von elektrostatischen Wechselwirkungen wird häufig die Methode der Gittersummen verwendet, bei der um die Hauptbox ein Gitter aus Bildern der Hauptbox gelegt wird. Die Coulomb-Wechselwirkungen werden zwischen Molekülen nicht nur in der Hauptbox, sondern unter Einbeziehung der Moleküle in den Bildboxen berechnet.

Die ursprüngliche Methode der Gitter-Summen wurde von Ewald im Rahmen der Untersuchung von ionischen Kristallen entwickelt [75]. Allgemein berechnet sich die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkungen zu

$$U^{qq} = \frac{1}{2} \sum_{|\boldsymbol{n}|=0}^{\infty}{}' \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j |\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n}L|^{-1} \right) \tag{3.72}$$

mit den Ladungen q_i und q_j. Die äußere Summe wird dabei über alle möglichen Kombinationen $\boldsymbol{n} = (n_x, n_y, n_z)^\intercal$ von Vektoren ganzer Zahlen gebildet, sodass mit der Summe über $|\boldsymbol{n}|$ die Interaktion der Moleküle in der Hauptbox der Kantenlänge L mit den Molekülen in den anderen Boxen unter Anwendung von periodischen Randbedingungen berechnet wird. Der Hochstrich kennzeichnet, dass im Fall $i = j$ für $\boldsymbol{n} = 0$ die Interaktion des Teilchens mit sich selbst in der Hauptbox ausgeschlossen wird.

Neben der klassischen Variante der Ewald-Summation werden weitere Methoden in Form der Fast-Fourier-Transformation (FFT) [8,114], der Particle-Particle-Particle-Mesh-Methode (PPPM) [8,47,72] oder der Wolf-Summation [277] in der Literatur beschrieben. Die Fast-Fourier-Transformation und die PPPM-Methode bauen auf dem Konzept der Ewald-Summation auf, senken aber die Komplexität der Ewald-Summation von $\mathscr{O}(N^2)$ auf $\mathscr{O}(N \log N)$ [47, 105]. Die Wolf-Summation verzichtet auf die Berechnung von Interaktionen jenseits der Hauptbox. Sie wird in Abschnitt 3.7.2 näher erläutert.

Eine weitere Alternative zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen stellt die Reaktionsfeldmethode dar [17, 197], die häufig für Simulationen von Flüssigkeiten mit starken Dipolmomenten wie Wasser eingesetzt wird [8]. Die Grundidee beruht darauf, nur die Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb einer Kugel in der Hauptbox zu berechnen. Der Bereich außerhalb wird durch ein Dielektrikum ersetzt. Die Ladungen innerhalb der Kugel polarisieren das Dielektrikum, das wiederum ein elektrisches Feld, das Reaktionsfeld, in der Kugel erzeugt [238]. Die gesamte potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkungen setzt sich damit aus den Wechselwirkungen innerhalb der Kugel und dem Reaktionsfeld zusammen. Der Anteil des Reaktionsfeldes kann nach Fröhlich als Mittelwert über die gesamte Kugel berechnet werden [87]. Die Berechnung des Feldes an einem beliebigen Ort innerhalb der Kugel wird von Scholte und Böttcher angegeben [26] und festgestellt, dass der Wert des Reaktionsfeldes im Ursprung der Kugel gleich dem Mittelwert ist [238].

3.7.1 Die Ewald-Summation

Aus Gl. (3.72) wird ersichtlich, dass die Komplexität der Rechnungen umso größer ist, je mehr Nebenboxen betrachtet werden. Wie viele Hüllen aus Nebenboxen um die Hauptbox gelegt werden müssen, kann jedoch *a priori* nicht abgeschätzt werden. Daher wird bei der Methode der Ewald-Summation das Coulomb-Potential in zwei Beiträge aufgeteilt, die unterschiedlich schnell mit wachsendem Abstand abfallen. Im ersten Beitrag werden die Punktladungen von einer kontinuierlichen Ladungsverteilung derselben Magnitude aber entgegengesetztem Vorzeichen umgeben, die die Punktladungen teilweise kompensiert und ihr Feld abschwächt [258]. Die Ladungsverteilung wird meistens als Gauß-Verteilung

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} \exp\left(-\alpha^2 |\boldsymbol{r}|^2\right) \tag{3.73}$$

angesetzt, wobei der Konvergenzparameter α die Breite der Verteilung bestimmt [8]. Statt einer Gauß-Verteilung können auch andere kontinuierliche Ladungsverteilungen verwendet werden [8, 258]. Dieser Beitrag wird als Realteil bezeichnet. Damit die gesamte Ladungsverteilung wieder der Verteilung der ursprünglichen Punktladungen entspricht, wird jede Punktladung von einer zweiten Gauß-Verteilung umgekehrten Vorzeichens überlagert, die die erste Gauß-Verteilung kompensiert. Diese Gittersumme konvergiert jedoch sehr langsam. Durch Transformation und Lösung der Poisson-Gleichung für das Potential $\phi(\boldsymbol{r})$ mit der Ladungsdichte $\rho(\boldsymbol{r})$

$$\nabla^2 \phi(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\boldsymbol{r}) \tag{3.74}$$

im Fourier-Raum und anschließender inverser Fourier-Transformation, ausführlich erläutert in der Literatur [8, 258, 271], kann ein Ausdruck zur Berechnung dieses Anteils in Abhängigkeit der reziproken Wellenvektoren $\boldsymbol{k} = 2\pi\boldsymbol{n}/L$ zu

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}^{\infty} \frac{q_j}{\pi L^3} \frac{4\pi^2}{|\boldsymbol{k}|^2} \exp\left(\frac{-|\boldsymbol{k}|^2}{4\alpha^2}\right) \exp\left[-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)\right] \tag{3.75}$$

hergeleitet werden [271]. Insgesamt ergibt sich die Gleichung zur Berechnung der potentiellen Energie mit Ewald-Summen damit zu [8, 76]

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{Ew}} =& \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \left[\sum_{|\boldsymbol{n}|=0}^{\infty}{}' \frac{\operatorname{erfc}\left(\alpha|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{n}L|\right)}{|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{n}L|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}^{\infty} \frac{4\pi^2}{|\boldsymbol{k}|^2} \exp\left(\frac{-|\boldsymbol{k}|^2}{4\alpha^2}\right) \exp\left(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right) \right] \\ & - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 . \end{aligned} \tag{3.76}$$

Der erste Term in der eckigen Klammer ist der schnell konvergierende Realteil. Der zweite Term ist die Lösung der Poisson-Gleichung im reziproken Fourier-Raum, wobei über alle Wellenvektoren summiert wird. Die divergenten Terme mit $\boldsymbol{k} = 0$ werden bei einem nach außen hin neutralen System, wie es bei Stickstoff und Kohlendioxid vorliegt, ausgenommen [271]. Der reziproke Anteil beinhaltet die Beiträge der zweiten korrigierenden Gaußschen Ladungsverteilungen mit sich selbst. Sie werden durch einen Korrekturterm, letzter Term in Gl. (3.76), der als Selbstanteil bezeichnet wird, abgezogen.

Wenn die Methode der Ewald-Summation auf Moleküle angewendet wird, deren Paarwechselwirkungen u. a. mit mehreren Punktladungen modelliert werden, müssen alle Site-Site-Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen berücksichtigt werden. Gl. (3.76) schreibt sich dann

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{Ew}} =& \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{a=1}^{a_{\max}} \sum_{b=1}^{b_{\max}} q_{i,a} q_{j,b} \\ & \times \left[\sum_{|\boldsymbol{n}|=0}^{\infty}{}' \frac{\operatorname{erfc}\left(\alpha|\boldsymbol{R}_{ij,ab}+\boldsymbol{n}L|\right)}{|\boldsymbol{R}_{ij,ab}+\boldsymbol{n}L|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}^{\infty} \frac{4\pi^2}{|\boldsymbol{k}|^2} \exp\left(\frac{-|\boldsymbol{k}|^2}{4\alpha^2}\right) \exp\left(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{ij,ab}\right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{a_{\max}} \sum_{b=1}^{b_{\max}} q_{i,a} q_{i,b} \frac{\operatorname{erf}\left(\alpha|\boldsymbol{R}_{ii,ab}|\right)}{|\boldsymbol{R}_{ii,ab}|} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{a_{\max}} q_{i,a}^2 . \end{aligned} \tag{3.77}$$

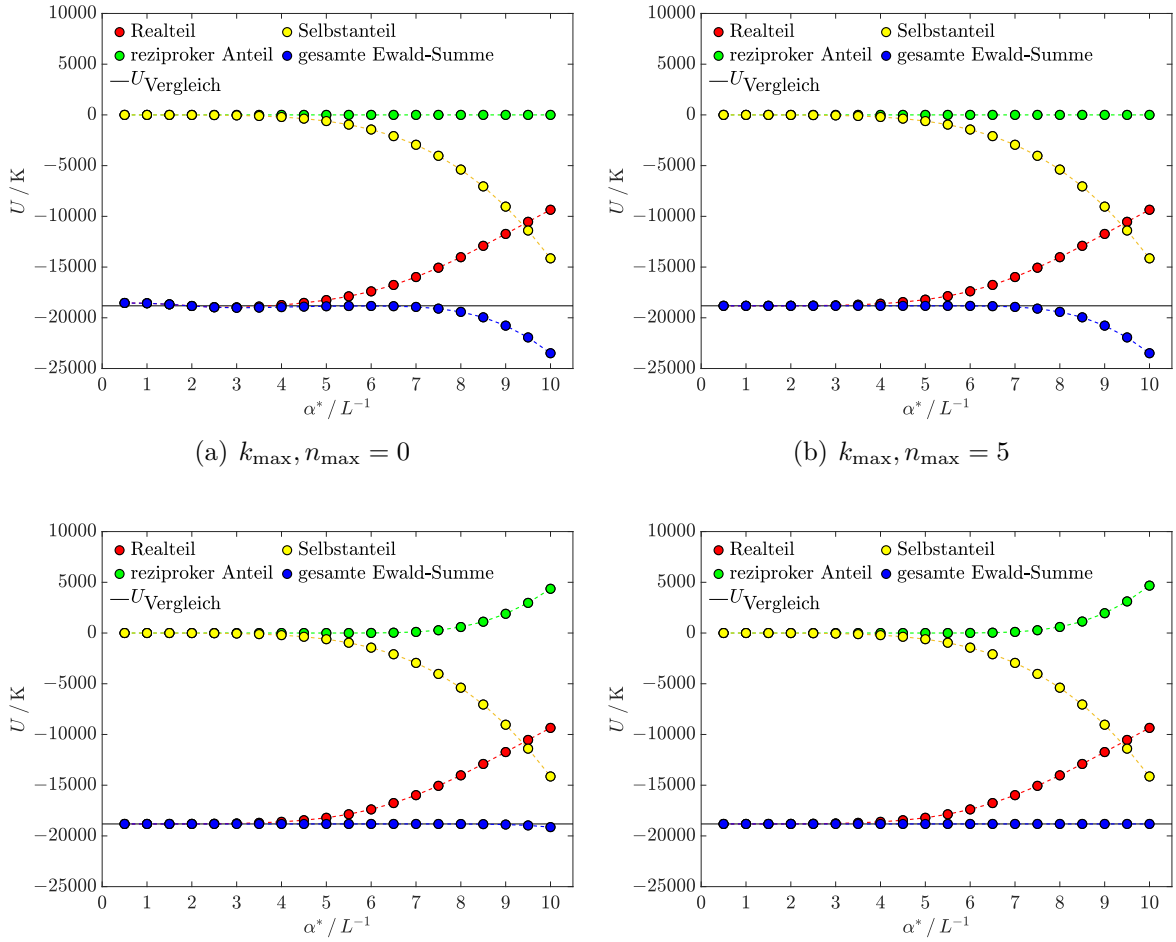
Neben dem ursprünglichen Korrekturterm muss noch eine zweite Korrektur zur Kompensation der Site-Site-Beiträge innerhalb des Moleküls hinzugefügt werden [271].

Die Gln. (3.72) und (3.76) zeigen, dass das Potential von der Anzahl an Schichten an Nebenboxen $\boldsymbol{n}$, der Anzahl der reziproken Wellenvektoren $\boldsymbol{k}$ und dem Konvergenzparame-

ter α abhängt. Je größer α gewählt wird, desto schneller konvergiert die komplementäre Fehlerfunktion und damit der Realteil gegen null. Wenn α ausreichend groß gewählt ist, konvergiert der Realteil so schnell, dass keine Berechnung mit Nebenboxen erforderlich ist und die Summe nur für $|\boldsymbol{n}| = 0$ berechnet werden muss [7]. Im Gegensatz dazu resultiert aus einem großen Wert des Konvergenzparameters, bedingt durch die Exponentialfunktion, ein steiler Verlauf des reziproken Anteils, für dessen genaue Berechnung über viele Wellenvektoren summiert werden muss. Der Konvergenzparameter muss also einerseits groß genug gewählt werden, damit nur der Realteil für $|\boldsymbol{n}| = 0$ berechnet werden muss, andererseits aber die Anzahl der auszuwertenden Wellenvektoren des reziproken Anteils möglichst klein bleibt. Im Grenzfall $k_{\max} \to \infty$ und $n_{\max} \to \infty$ ist das Ergebnis der Ewald-Summation unabhängig von der Wahl des Konvergenzparameters, d. h. Gln. (3.76) und (3.77) liefern das gleiche Ergebnis wie die direkte Berechnung des Coulomb-Potentials, Gl. (3.72). Dies kann zur Überprüfung der Implementierung im Code genutzt werden.

In dieser Arbeit wird die Methode der Ewald-Summation für die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen von Stickstoff verwendet. In Abb. 3.18 sind die Anteile der Ewald-Summen für vier unterschiedliche Werte von $k_{\max}$ und $n_{\max}$ über den mit der Boxlänge normierten Konvergenzparameter α^* exemplarisch für eine Konfiguration mit $N = 216$ Teilchen im Flüssigkeitsgebiet von Stickstoff ($T = 100$ K; $p = 10$ MPa) aufgetragen. Der Vergleichswert wurde näherungsweise mit $k_{\max} = n_{\max} = 20$ und $\alpha^* = 8/L$ bestimmt. Es ist zu erkennen, wie für die Fälle $k_{\max} = n_{\max} = 0$ und $k_{\max} = n_{\max} = 5$ in Abb. 3.18 (a) und (b) die Ewald-Summe (blau) nicht unabhängig von α ist und ein schwingendes Verhalten aufzeigt. Die Summen des Realteils und reziproken Anteils laufen nicht über genügend Nebenboxen und Wellenvektoren, um die Konvergenz zu erreichen. Dies wird insbesondere daran deutlich, dass der Selbstanteil mit wachsendem α sinkt, dies jedoch nicht durch den reziproken Beitrag ausgeglichen wird. Mit zunehmender Anzahl von $k_{\max}$ konvergiert der reziproke Anteil bei größeren Werten von α. Es kommt zum Ausgleich von $-|\boldsymbol{k}|^2/(4\alpha^2)$ im Argument der Exponentialfunktion, vgl. Gl. (3.76) und (3.77). Die Schwankungen der gesamten Ewald-Summe nehmen ab, bis sie für $k_{\max} = n_{\max} = 10$ nahezu verschwunden sind.

Um ein Optimum im Hinblick auf die Genauigkeit und Rechenzeit zu finden, wurden die prozentualen Abweichungen vom Vergleichswert in Abhängigkeit von $k_{\max}$, $n_{\max}$ und α^* im Bereich zwischen $0{,}5/L$ bis $10/L$ berechnet. Sie sind in Abb. 3.19 dreidimensional über α^* und $k_{\max}$, $n_{\max}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, wie die Abweichungen für kleine Werte von $k_{\max}$ und $n_{\max}$ mit α^* zunehmen, weil der reziproke Anteil nicht konvergiert ist. Bei sehr geringen Werten des Konvergenzparameters treten ebenfalls große Abweichungen auf, da der Realteil dort langsamer abfällt und mehr Schichten mit Nebenboxen benötigt werden, um Konvergenz zu erreichen. Die beiden roten Punkte kennzeichnen die beiden



(a) $k_{\max}, n_{\max} = 0$ (b) $k_{\max}, n_{\max} = 5$

(c) $k_{\max}, n_{\max} = 7$ (d) $k_{\max}, n_{\max} = 10$

Abb. 3.18: Verläufe der Anteile der Ewald-Summen als Funktion des Konvergenzparameters α^* normiert durch die dimensionslose Boxlänge L für unterschiedliche Werte von $k_{\max}$ und $n_{\max}$ für eine Konfiguration mit 216 Teilchen für den Zustandspunkt ($T = 100$ K; $p = 10$ MPa) im Flüssigkeitsgebiet von Stickstoff.

minimalsten Abweichungen vom Vergleichswert. Sie betragen 0,004% für $\alpha^* = 3/L$ und $k_{\max} = n_{\max} = 2$ und 0,08% für $\alpha^* = 6/L$ und $k_{\max} = n_{\max} = 0$.

Im Gegensatz zum Konvergenzparameter wird durch die Werte von $k_{\max}$ und $n_{\max}$ die Rechenzeit signifikant beeinflusst. Aus diesem Grund werden die Parameter zu $\alpha^* = 6/L$ und $k_{\max} = n_{\max} = 0$ gewählt. Mit der Wahl von $k_{\max} = 0$ entfällt die Berechnung des reziproken Anteils. Diese Wahl für α^* stimmt mit der Empfehlung $\alpha^* = 3/r_{\text{cut}}$ von Allen und Tildesley [8] überein, da der Cutoff-Radius in dieser Arbeit stets auf die halbe Boxlänge $r_{\text{cut}} = L/2$ gesetzt wird.

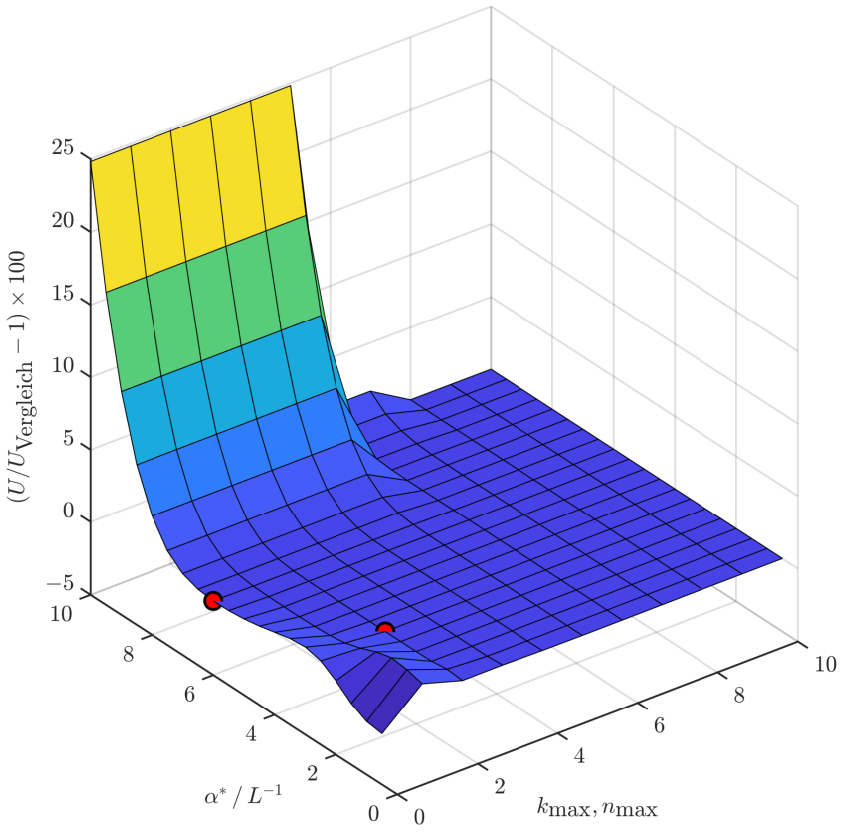


Abb. 3.19: Dreidimensionale Darstellung der prozentualen Abweichung der Ewald-Summen vom exakten Wert in Abhängigkeit des Konvergenzparameters α^* und der Anzahl an Nebenboxen $n_{\max}$ für den Realanteil und reziproken Wellenvektoren $k_{\max}$ für den reziproken Beitrag für eine Konfiguration mit 216 Teilchen für den Zustandspunkt ($T = 100$ K; $p = 10$ MPa) im Flüssigkeitsgebiet von Stickstoff.

3.7.2 Die Wolf-Summation

Neben der Ewald-Summation existieren cutoffbasierte Techniken, um die Coulomb-Wechselwirkungen mit weniger Rechenaufwand zu berechnen. Eine solche Methode wurde 1999 von Wolf *et al.* [277] vorgeschlagen. Die Wolf-Summation wurde in der jüngeren Literatur intensiv untersucht [76, 240, 282]. Bei der Wolf-Summation werden die Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb einer Kugel mit dem Radius r_{cut} um ein betrachtetes Teilchen direkt berechnet [8, 277]. Die Wechselwirkungen außerhalb der Cutoff-Kugel werden abgeschnitten und durch eine Näherung erfasst. Wolf *et al.* [277] zeigten, dass, obwohl das Abschneiden der Coulomb-Wechselwirkungen künstliche Effekte an der Oberfläche der Cutoff-Kugel hervorruft, das System innerhalb der Kugel elektrisch neutral ist [271]. Die künstlichen Effekte an der Kugeloberfläche werden durch neue Ladungen auf der Oberfläche kompensiert, deren Gesamtladung $\Delta q_i(r_{\text{cut}})$ der Ladung innerhalb der Kugel

entspricht und ihr entgegenwirkt, sodass lokale elektrische Neutralität hergestellt wird [8]. Durch die kompensierende Ladungsverteilung auf der Kugeloberfläche werden die Ladungen außerhalb der Kugel ausreichend stark abgeschirmt, sodass ihr Einfluss vernachlässigt werden kann.

Die Coulomb-Wechselwirkungen für ein System mit N Punktladungen werden über

$$U^{\mathrm{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \\ (r_{ij} < r_{\mathrm{cut}})}}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{q_i \Delta q_i(r_{\mathrm{cut}})}{r_{\mathrm{cut}}} \tag{3.78}$$

dargestellt [8,277], wobei die kompensierende Ladung auf der Oberfläche der Kugel durch

$$\Delta q_i(r_{\mathrm{cut}}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (r_{ij} < r_{\mathrm{cut}})}}^{N} q_i \tag{3.79}$$

ausgedrückt wird [277]. Durch Umformung folgt der Ausdruck

$$U^{\mathrm{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \\ (r_{ij} < r_{\mathrm{cut}})}}^{N} q_i q_j \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{\mathrm{cut}}} \right) - \frac{1}{2r_{\mathrm{cut}}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2, \tag{3.80}$$

mit dem die Beiträge der Coulomb-Wechselwirkungen mit der Wolf-Summation in einer Simulation berechnet werden [277]. Eine Erweiterung stellt die Aufteilung der reziproken Proportionalität zum Abstand gemäß

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \mathrm{erf}(\alpha r)}{r} + \frac{\mathrm{erf}(\alpha r)}{r} = \frac{\mathrm{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{\mathrm{erf}(\alpha r)}{r} \tag{3.81}$$

mit Hilfe der Fehlerfunktion dar. Für die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen mit mehreren Site-Site-Wechselwirkungen müssen die Ausdrücke erweitert werden. Von Waibel wird die Modifizierung

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{Wolf}} =& \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \\ (r_{ij} < r_{\mathrm{cut}}) \\ \text{inter}}}^{N} \sum_{a=1}^{a_{\max}} \sum_{b=1}^{b_{\max}} q_{i,a} q_{j,b} \left[\frac{\mathrm{erfc}(\alpha R_{ij,ab})}{R_{ij,ab}} - \frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_{\mathrm{cut}})}{r_{\mathrm{cut}}} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{a=1 \\ b \neq a \\ (r_{ij} < r_{\mathrm{cut}}) \\ \text{intra}}}^{a_{\max}} \sum_{b=1}^{b_{\max}} \frac{q_{i,a} q_{i,b}\, \mathrm{erfc}(\alpha R_{ii,ab})}{R_{ii,ab}} (1 - \psi_{i,ab}) - \frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_{\mathrm{cut}})}{2r_{\mathrm{cut}}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{a=1 \\ (r_{ij} < r_{\mathrm{cut}}) \\ \text{intra+selbst}}}^{a_{\max}} \sum_{b=1}^{b_{\max}} q_{i,a} q_{i,b} \end{aligned} \tag{3.82}$$

vorgeschlagen [271], die nur den Realteil der Aufteilung in Gl. (3.81) berücksichtigt.

Der Operator $\psi_{i,ab}$ wird für alle intramolekularen Site-Site-Wechselwirkungen, die nicht berücksichtigt werden dürfen, zu $\psi_{i,ab} = 1$ gesetzt. Andernfalls gilt $\psi_{i,ab} = 0$ [271].

Bei der Wolf-Summation hängt das Ergebnis für die potentielle Energie von der Wahl des Cutoff-Radius und des Konvergenzparameters α ab. Wie bereits erläutert, wird der Cutoff-Radius in dieser Arbeit stets auf den maximal möglichen Wert, die halbe Boxlänge, gesetzt. Für die Wahl des Konvergenzparameters α kann keine systematische Vorgehensweise abgeleitet werden, da die Wolf-Summation nur im Grenzfall eines unendlich großen Cutoff-Radius exakt wird. Stenqvist *et al.* [240] untersuchten den Einfluss der beiden Parameter und schlugen die Kriterien $\alpha r_{\mathrm{cut}} > 3$ und $\alpha\sigma < 1$ für Simulationen bei Dichten von $\rho^* = 1$ vor. Der erste Zusammenhang entspricht der Empfehlung von Allen und Tildesley für den Konvergenzparameter bei der Ewald-Summation. Diesen Empfehlungen folgend wurde der Konvergenzparameter zu $\alpha^* = 6/L$ gewählt.

In Bezug auf die Verwendbarkeit der Wolf-Summation zeigen Fennell und Gezelter [76] auf, dass diese eine valide und effiziente Alternative zur etablierten Ewald-Summation und der Reaktionsfeldmethode darstellt. Sie stellen fest, dass die Wolf-Summation besonders für Simulationen mit Grenzflächeneffekten Vorteile bietet, in denen das Konzept der Gitter-Summen die Anwendung von periodischen Randbedingungen stört. Im Gegensatz zur Reaktionsfeldmethode werden bei der Wolf-Summation keine Abschätzungen für physikalische Größen wie die Dielektrizitätskonstante benötigt. Die Komplexität der Wolf-Summation ist von der Ordnung $\mathcal{O}(N^2)$ und damit größer als die der Ewald-Summation in Kombination mit der Fast-Fourier-Transformation. Jedoch kann die Wolf-Summation wegen des Cutoff-Radius als oberer Grenze der zu berechnenden Wechselwirkungen zusammen mit dem Paarpotential für repulsive und dispersive Wechselwirkungen in einer Schleife berechnet werden. Die Rechenzeiten sind somit geringer als bei der Verwendung der Ewald-Summen, die gesondert berechnet werden. Wegen der hohen Komplexität des analytischen *ab initio*-Paarpotentials mit sieben Wechselwirkungszentren je Molekül wird deshalb für Kohlendioxid die Wolf-Summation zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen verwendet.

4 Monte-Carlo-Simulationsmethodik

Nachdem in den vorangegangenen beiden Kapiteln die Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen in unterschiedlichen Ensembles beschrieben und die verwendeten Potentialmodelle für die untersuchten Fluide ausführlich erläutert worden sind, wird in diesem Kapitel der Ablauf einer Monte-Carlo-Simulation vorgestellt, die im Gegensatz zu molekulardynamischen Simulationen (MD) nicht auf der Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen, sondern auf der Erzeugung eines statistischen Ensembles mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte ρ beruht. Zuerst werden die Grundlagen der Monte-Carlo-Simulation allgemein erläutert. Danach wird auf die Besonderheiten der Algorithmen für Simulationen in den acht grundlegenden Ensembles eingegangen. Anschließend werden die Methoden zur Analyse der Unsicherheiten der Simulationsergebnisse und für die Extrapolation der Werte der simulierten Zustandsgrößen ins thermodynamische Limit vorgestellt.

4.1 Allgemeine Grundlagen der Monte-Carlo-Simulation

Die Monte-Carlo-Simulation (MC) ist ein stochastischer Prozess, mit dem ein statistisches Ensemble basierend auf dem Algorithmus von Metropolis *et al.* [168] erzeugt wird. Makroskopische Größen A werden als Ensemblemittelwerte

$$\langle A \rangle_{\mathrm{ens}} = \sum_{r \in \boldsymbol{Z}} P(r) A(r) \tag{4.1}$$

durch Summation über eine endliche Abfolge zufällig generierter Systeme mit dem Wert $A(r)$ gebildet, die mit ihrer Wahrscheinlichkeit $P(r)$ gewichtet werden. Diese endliche Abfolge an Systemen bzw. Konfigurationen wird als Markov-Kette bezeichnet [86], die sich durch zwei Eigenschaften auszeichnet. Zum einen muss jedes zufällig erzeugte System aus einer endlichen Menge an möglichen Systemen, dem Zustandsraum $\boldsymbol{Z}$, stammen, der auch als Konfigurationsraum bezeichnet wird. Zum anderen hängt jedes neue System nur von dem direkt vorangegangenen und nicht den anderen vorhergehenden Systemen ab [7,264]. Zwei aufeinanderfolgende Konfigurationen $\boldsymbol{Z}_m$ und $\boldsymbol{Z}_n$ werden durch die Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten $\boldsymbol{\pi}$ miteinander verknüpft.

Eine neue Wahrscheinlichkeitsverteilung der Konfigurationen wird mit

$$\boldsymbol{\rho}_n = \boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}_m = \boldsymbol{\pi}^m\boldsymbol{\rho}_1 \tag{4.2}$$

berechnet. In einer Markov-Kette muss die Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten stochastisch (Spaltensummen sind gleich eins) und ergodisch sein, damit jede Konfiguration von einer anderen aus erreicht werden kann [7]. Dies schließt auch die detaillierte Balance (engl.: detailed balance) ein. Dies bedeutet, dass es bei einer Konfigurationsänderung prinzipiell möglich ist, dass zufällig auch die vorherige Konfiguration eingenommen wird und die Markov-Kette wieder ihre Startkonfiguration erreichen kann. Um eine Matrix mit diesen Eigenschaften zu konstruieren, wurde von Metropolis das als asymmetrische Lösung bezeichnete Schema

$$\pi_{nm} = P_{nm}, \qquad \rho_n \geq \rho_m, \qquad n \neq m, \tag{4.3}$$

$$\pi_{nm} = P_{nm}\left(\frac{\rho_n}{\rho_m}\right), \quad \rho_n < \rho_m, \qquad n \neq m \tag{4.4}$$

entworfen [7, 264]. Wenn die neue Konfiguration n der alten Konfiguration m entspricht, dann nimmt das Element der Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix den Wert der Gegenwahrscheinlichkeit

$$\pi_{mm} = 1 - \sum_{m \neq n} \pi_{nm} \tag{4.5}$$

an [7]. Für jedes Ensemble muss P_{nm} die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Systeme im Ensemble realisieren. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt erläutert.

4.2 Der Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus

Zu Beginn einer Simulation werden den Teilchen drei Ortskoordinaten r_x, r_y und r_z zugewiesen. Lineare Moleküle erhalten zusätzlich einen normierten Richtungsvektor mit den Komponenten e_x, e_y und e_z, der in der Längsachse des Moleküls liegt und die Orientierung eines Moleküls im Raum eindeutig beschreibt. Je nach vorgegebener Teilchenzahl N werden die Teilchen auf einem kubisch-flächenzentrierten (kfz), kubisch-raumzentrierten (krz) oder einfach-kubischen (ek) Gitter in der würfelförmigen Simulationsbox verteilt. Auf diese Weise können Konfigurationen für unterschiedliche Teilchenzahlen

$$N_{\mathrm{kfz}} = 4N_{\mathrm{EZ}}^3, \tag{4.6}$$

$$N_{\mathrm{krz}} = 2N_{\mathrm{EZ}}^3, \tag{4.7}$$

$$N_{\mathrm{ek}} = N_{\mathrm{EZ}}^3 \tag{4.8}$$

erzeugt werden, wobei N_{EZ} die Anzahl der Elementarzellen (EZ) pro Kantenlänge der würfelförmigen Simulationsbox ist. Die Komponenten der Richtungsvektoren der Moleküle werden zu Beginn alle auf $e_x = e_y = e_z = 1/\sqrt{3}$ gesetzt. Die erzeugten Startkonfigurationen entsprechen denen eines Festkörpers und werden in einer ersten Phase der Simulation, der Gleichgewichtseinstellung, aufgeschmolzen. Dabei gehen sie in eine für ein Gas oder eine Flüssigkeit charakteristische Anordnung über. Bei Simulationen im Flüssigkeitsgebiet nahe des Schmelzdrucks kann es vorkommen, dass das System in einer festkörperähnlichen Konfiguration verbleibt oder im Laufe der Simulation zwischen Flüssigkeits- und teilkristallinen Strukturen wechselt. In einem solchen Fall ergeben sich insbesondere für die Wärmekapazitäten falsche Werte und die thermodynamischen Eigenschaften weisen große Unsicherheiten auf. Dieses Problem tritt nicht auf, wenn die Startkonfigurationen vor der eigentlichen Simulation auf einem Zustandspunkt im überkritischen Gebiet, dessen Dichte gleich der des zu simulierenden Zustandspunktes im Flüssigkeitsgebiet ist, aufgeschmolzen werden.

Nach der Initialisierung läuft die Simulation durch eine Phase der Gleichgewichtseinstellung, in der das Kristallgitter aufgeschmolzen wird, sich die Werte der thermodynamischen Zustandsgrößen um den Mittelwert einpendeln und alle Korrelationen zur Startkonfiguration abgeklungen sind. Danach beginnt die Produktionsphase der Simulation, in der die Mittelwerte der Zustandsgrößen berechnet werden. Während der Gleichgewichts- und Produktionsphase läuft die Markov-Kette je nach Ensemble über eine Vielzahl von Konfigurationsänderungen durch den Konfigurationsraum. Jede Änderung einer Konfiguration wird als Zug bezeichnet. Ein Zyklus wird in dieser Arbeit als Abfolge von N Zügen definiert und ist mit einem Zeitschritt einer molekulardynamischen Simulation vergleichbar. Die möglichen Konfigurationsänderungen sind die Verschiebung eines Teilchens ($\Delta \boldsymbol{r}$), die Drehung eines Teilchens im Raum um seinen Schwerpunkt ($\Delta \boldsymbol{e}$), die Veränderung des Boxvolumens (ΔV) zusammen mit einer entsprechenden Skalierung aller Teilchenpositionen sowie die Änderung der Teilchenzahl durch Hinzufügen ($N+1$) oder Entfernen ($N-1$) von Teilchen. Im Fall von sphärischen Molekülen wie Edelgasen entfällt die Drehung der Teilchen.

In einer Monte-Carlo-Simulation werden mit der Markov-Kette Systeme entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichte des simulierten Ensembles erzeugt. Dies wird exemplarisch für das kanonische Ensemble erläutert. Im ursprünglichen Metropolis-Algorithmus für das NVT-Ensemble [168] werden die Konfigurationen entsprechend der Boltzmann-Verteilung

$\exp[-U/(k_\mathrm{B}T)]$ erzeugt, indem in jedem Zug ein Teilchen zufällig ausgewählt und versucht wird, es zu verschieben. Das Verhältnis von Zug m und Zug n

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} \sim \frac{\exp\left(-\frac{U_n}{k_\mathrm{B}T}\right)}{\exp\left(-\frac{U_m}{k_\mathrm{B}T}\right)} = \exp\left(-\frac{U_n - U_m}{k_\mathrm{B}T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U_{nm}}{k_\mathrm{B}T}\right) \tag{4.9}$$

wird genutzt, um zu entscheiden, ob die Verschiebung akzeptiert wird oder nicht. In der Monte-Carlo-Simulation wird nur die potentielle Energie explizit, aber nicht die kinetische Energie betrachtet. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden nicht gelöst und den Teilchen werden keine Geschwindigkeiten zugeordnet. Weil die Exponentialfunktion für positive Werte im Exponenten immer größer eins ist, werden stets alle Züge akzeptiert, bei denen die potentielle Energie abnimmt, d. h. wenn $\Delta U_{nm} < 0$ gilt. Konfigurationen mit einer niedrigeren potentiellen Energie sind wahrscheinlicher als solche mit höherer potentieller Energie [7]. Bei einer positiven Änderung der potentiellen Energie werden sie dagegen nur mit der Wahrscheinlichkeit $\exp\left[\Delta U_{nm}/\left(k_\mathrm{B}T\right)\right]$ akzeptiert. Die Akzeptanz eines Zuges wird durch einen Vergleich mit einer Zufallszahl ξ geprüft, die aus einer Gleichverteilung im Intervall $[0;\,1]$ erzeugt wird. Wenn die Zufallszahl kleiner als $\exp\left[\Delta U_{nm}/\left(k_\mathrm{B}T\right)\right]$ ist, wird der Zug akzeptiert. Ist die Zufallszahl größer, dann wird der Zug verworfen. Das Akzeptanzkriterium für Teilchenverschiebungen im kanonischen Ensemble ist in Abb. 4.1 graphisch veranschaulicht. Aus statistischer Sicht trägt das Verwerfen genau so viel Information wie das Akzeptieren einer neuen Konfiguration. Im Grenzfall einer unendlich

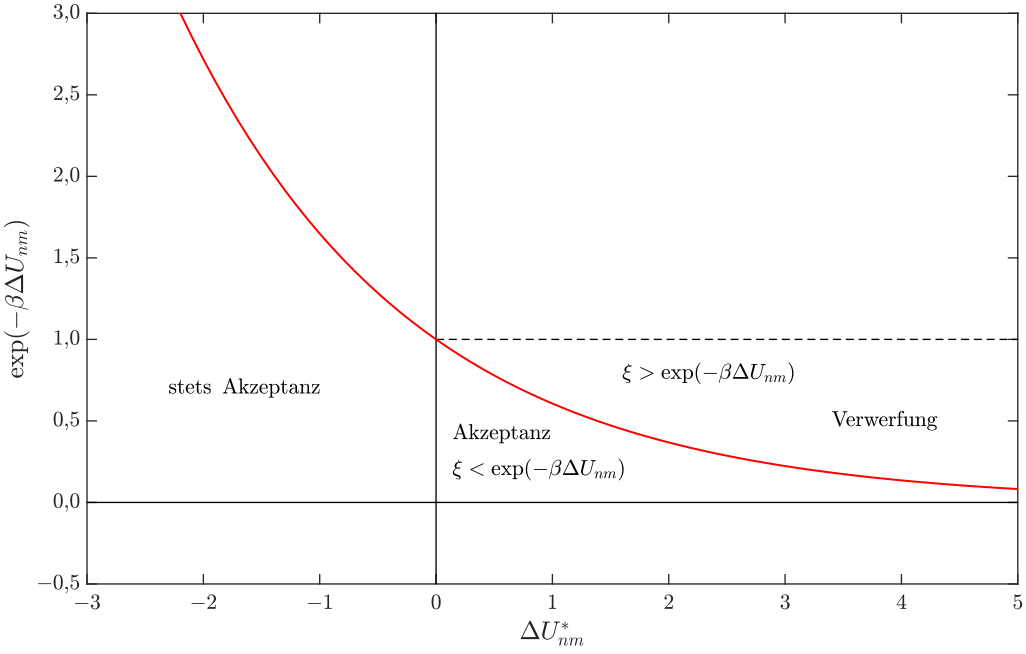


Abb. 4.1: Verlauf der Boltzmann-Verteilung und Darstellung des Akzeptanzkriteriums für Teilchenverschiebungen im NVT-Ensemble.

langen Markov-Kette werden mit diesem Algorithmus Systeme gemäß einer Boltzmann-Verteilung generiert. Das Akzeptanzkriterium kann kürzer durch

$$P_{nm} = \min\{1, \exp(-\beta \Delta U_{nm})\} \tag{4.10}$$

ausgedrückt werden. Allgemein kann das Akzeptanzkriterium in der Form

$$P_{nm} = \min\left[1, \frac{\rho_n}{\rho_m}\right] \tag{4.11}$$

mit dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsdichten ρ_n und ρ_m formuliert werden [220]. Bei isothermen Ensembles wird für die Wahrscheinlichkeitsdichte das Phasenraumvolumen und bei adiabaten Ensembles die Phasenraumdichte gewählt. Mit dieser Darstellung können die Akzeptanzkriterien für alle acht grundlegenden Ensembles abgeleitet werden. In Tab. 4.1 sind die Akzeptanzkriterien für alle möglichen Konfigurationsänderungen in den acht grundlegenden Ensembles für Moleküle mit drei Freiheitsgraden zusammengestellt. Wenn Moleküle mit mehr als drei angeregten Bewegungsfreiheitsgraden simuliert werden, muss $3/2$ durch $F/2$ ersetzt werden.

Der Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus für das kanonische Ensemble wurde von Wood auf das NpT-Ensemble übertragen, um Simulationen mit harten Scheiben bei vorgegebenem Druck durchführen zu können [278, 279]. Anschließend folgte die Erweiterung für Simulationen mit kontinuierlichen Potentialmodellen im NpT-Ensemble durch McDonald [162, 163]. Wegen der in Abschnitt 2.3 eingeführten Volumenskalierung im Phasenraumvolumen des NpT-Ensembles ist der Exponent im Akzeptanzkriterium für Volumenveränderungen gegenüber der Formulierung von Allen und Tildesley um eins reduziert [7].

Für Simulationen im großkanonischen Ensemble sind über das Akzeptanzkriterium zur Verschiebung und Drehung eines Teilchen hinaus zwei weitere Kriterien erforderlich, um das Hinzufügen und Entfernen eines Partikels zu testen. Neben den in Tab. 4.1 aufgeführten Akzeptanzkriterien wurde von Adams [3, 4] ein Algorithmus vorgeschlagen, in dem der Idealanteil des chemischen Potentials nicht benötigt wird. Adams führte die dimensionslose Größe

$$B = \frac{\mu_{\mathrm{res}}}{k_{\mathrm{B}} T} + \ln \langle N \rangle \tag{4.12}$$

ein, die anstelle des chemischen Potentials μ als unabhängige Variable vorgegeben wird. Einsetzen dieses Ausdrucks in die Gleichung des Phasenraumvolumens, Gl. (2.88), liefert

$$\Psi(B, V, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\beta U + B\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r'}. \tag{4.13}$$

Tab. 4.1: Übersicht der Akzeptanzkriterien für alle möglichen Konfigurationsänderungen der acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik für Systeme mit $F = 3N$ Freiheitsgraden.

$NVE\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \left(\frac{E-U_n}{E-U_m}\right)^{3N/2-1}\right\}$
$NpH\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \left(\frac{H-U_n-pV}{H-U_m-pV}\right)^{3N/2-1}\right\}$
$NpH\,(\Delta V)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \left(\frac{H-U_n-pV_n}{H-U_m-pV_m}\right)^{3N/2-1}\left(\frac{V_n}{V_m}\right)^{N-1}\right\}$
$\mu VL\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \left(\frac{L-U_n+\mu N}{L-U_m+\mu N}\right)^{3N/2-1}\right\}$
$\mu VL(N+1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{V(2\pi m)^{3/2}}{(N+1)h^3}\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N+3}{2}\right)}\frac{[L-U_n+\mu(N+1)]^{3N/2+1/2}}{[L-U_m+\mu N]^{3N/2-1}}\right\}$
$\mu VL\,(N-1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{Nh^3}{V(2\pi m)^{3/2}}\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N-3}{2}\right)}\frac{[L-U_n+\mu(N-1)]^{3N/2-5/2}}{[L-U_m+\mu N]^{3N/2-1}}\right\}$
$\mu pR\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \left(\frac{R-U_n-pV_n+\mu N}{R-U_m-pV_m+\mu N}\right)^{3N/2-1}\right\}$
$\mu pR\,(\Delta V)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \left(\frac{R-U_n-pV_n+\mu N}{R-U_m-pV_m+\mu N}\right)^{3N/2-1}\left(\frac{V_n}{V_m}\right)^{N-1}\right\}$
$\mu pR\,(N+1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{V(2\pi m)^{3/2}}{(N+1)h^3}\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N+3}{2}\right)}\frac{[R-U_n-pV+\mu(N+1)]^{3N/2+1/2}}{[R-U_m-pV+\mu N]^{3N/2-1}}\right\}$
$\mu pR\,(N-1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{Nh^3}{V(2\pi m)^{3/2}}\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N-3}{2}\right)}\frac{[R-U_n-pV+\mu(N-1)]^{3N/2-5/2}}{[R-U_m-pV+\mu N]^{3N/2-1}}\right\}$
$NVT\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \exp\left(-\beta\Delta U_{nm}\right)\right\}$
$NpT\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \exp\left(-\beta\Delta\hat{H}_{nm}\right)\right\}$
$NpT\,(\Delta V)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \exp\left[-\beta\Delta\hat{H}_{nm} + (N-1)\ln\left(V_n/V_m\right)\right]\right\}$
$\mu VT\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \exp\left(-\beta\Delta U_{nm}\right)\right\}$
$\mu VT\,(N+1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{V(2\pi m)^{3/2}}{(N+1)\beta^{3/2}h^3}\exp\left(-\beta\Delta U_{nm} + \beta\mu\right)\right\}$
$\mu VT\,(N-1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{N\beta^{3/2}h^3}{V(2\pi m)^{3/2}}\exp\left(-\beta\Delta U_{nm} - \beta\mu\right)\right\}$
$\mu pT\,(\Delta\boldsymbol{r},\,\Delta\boldsymbol{e})$	$P_{nm} = \min\left\{1, \exp\left(-\beta\Delta\hat{H}_{nm}\right)\right\}$
$\mu pT\,(\Delta V)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \exp\left[-\beta\Delta\hat{H}_{nm} + (N-1)\ln\left(V_n/V_m\right)\right]\right\}$
$\mu pT\,(N+1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{V(2\pi m)^{3/2}}{(N+1)\beta^{3/2}h^3}\exp\left(-\beta\Delta\hat{H}_{nm} + \beta\mu\right)\right\}$
$\mu pT\,(N-1)$	$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{N\beta^{3/2}h^3}{V(2\pi m)^{3/2}}\exp\left(-\beta\Delta\hat{H}_{nm} - \beta\mu\right)\right\}$

Damit ergeben sich zwei neue Akzeptanzkriterien

$$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{1}{N+1}\exp(-\beta\Delta U_{nm} + B)\right\} \tag{4.14}$$

und

$$P_{nm} = \min\left\{1, N\exp(-\beta\Delta U_{nm} - B)\right\} \tag{4.15}$$

für das Entfernen eines Teilchens. Das Akzeptanzkriterium für eine Teilchenverschiebung bleibt davon unberührt. Dieser Algorithmus bietet den Vorteil, dass Simulationen ohne Kenntnis des Idealanteils des chemischen Potentials durchgeführt werden können. Die Werte für die Enthalpie und Entropie im Referenzzustand werden nicht benötigt. Für das μVT-Ensemble existieren darüber hinaus weitere Modifikationen des Algorithmus zum Hinzufügen und Entfernen von Partikeln wie beispielsweise die cavity-biased-insertion-Methode von Mezei [170], um das Einfügen von Teilchen in Simulationen bei hohen Dichten im Flüssigkeitsgebiet zu erleichtern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die einfache Methode zum Hinzufügen von Teilchen nach Norman und Filinov [192] verwendet.

Die Akzeptanzkriterien für eine Teilchenverschiebung, Teilchendrehung und Volumenveränderung im μpT-Ensemble sind identisch zu denen des NpT-Ensembles. Bei einer Veränderung der Teilchenzahl muss das chemische Potential des Teilchens, das hinzugefügt oder entfernt werden soll, in der Boltzmann-Verteilung beachtet werden. Außerdem ergibt sich wie im großkanonischen Ensemble ein Vorfaktor, der unter anderem den zur Temperatur proportionalen Beitrag des Teilchens zur kinetischen Energie des Gesamtsystems berücksichtigt. Für die Durchführung einer stabilen Simulation, in der die Systemgröße dauerhaft weder zu- noch abnimmt, ist es entscheidend, dass das chemische Potential zu Temperatur und Druck des zu simulierenden Zustandspunktes konsistent vorgegeben wird. Dies betrifft insbesondere den Idealanteil des chemischen Potentials, der von den Standardzuständen von Enthalpie und Entropie abhängig ist, vgl. Anhang D. Soll die Simulation unabhängig von diesen Standardzuständen durchgeführt werden, kann die Idee der Einführung der Größe B von Adams für das großkanonische Ensemble, Gl. (4.12), auf das generalisierte Ensemble übertragen werden. Die beiden neuen Akzeptanzkriterien lauten damit für das Hinzufügen und das Entfernen eines Teilchens

$$P_{nm} = \min\left\{1, \frac{1}{N+1}\exp(-\beta\Delta \hat{H}_{nm} + B)\right\} \tag{4.16}$$

bzw.

$$P_{nm} = \min\left\{1, N\exp(-\beta\Delta \hat{H}_{nm} - B)\right\}. \tag{4.17}$$

In den adiabaten Ensembles werden die Wahrscheinlichkeitsdichten für Zug n und m proportional zur Phasenraumdichte ins Verhältnis gesetzt. Im mikrokanonischen Ensemble ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{NVE} \sim (E-U)^{3N/2-1}$ für eine Konfiguration mit der potentiellen Energie U. Das sich damit ergebende Akzeptanzkriterium für Monte-Carlo-Simulationen im mikrokanonischen Ensemble wurde von Ray [220] vorgestellt. Im NpH-Ensemble werden zwei Arten von Konfigurationsänderungen, Teilchenverschiebungen bzw. -drehungen und Volumenveränderungen, durchgeführt. Außerdem wird, wie für das NpT-Ensemble, die Volumenskalierung im Phasenraumvolumen eingeführt, was den Exponenten des Volumens von N auf $N-1$ reduziert. Die Akzeptanzkriterien für das μVL- und μpR-Ensemble sind analog zu denen des NVE- und NpH-Ensembles aufgebaut. Sie berücksichtigen Teilchenverschiebungen, Teilchendrehungen, Volumenveränderungen und Änderungen der Teilchenzahl. Für Änderungen der Teilchenzahl ergeben sich komplexere Ausdrücke, in denen die Γ-Funktion auftritt. In Simulationen mit mehreren hundert Teilchen kann es bei der Berechnung der Γ-Funktion zu numerischen Schwierigkeiten kommen, da die Funktionswerte sehr groß sind. Der Ausdruck $\Gamma(3N/2)/\Gamma[(3N+3)/2]$ kann mit der Rekursionsvorschrift $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ [195] für den Fall des Hinzufügens eines Teilchens

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N+3}{2}\right)} = \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N+1}{2}+1\right)} = \frac{1}{\left(\frac{3N+1}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N+1}{2}\right)} \tag{4.18}$$

umgeformt werden. Im nächsten Schritt wird für die Γ-Funktion die Stirling-Näherung

$$\Gamma(x) \approx \sqrt{2\pi} x^{x-1/2} e^{-x} \tag{4.19}$$

eingeführt [81], die im Grenzfall $x \to \infty$ exakt ist. Damit erhält man den Ausdruck

$$\frac{\Gamma(x)}{\Gamma\left(x+\frac{1}{2}\right)} = \frac{x^{x-1/2} e^{-x}}{\left(x+\frac{1}{2}\right)^{x+1/2-1/2} e^{-(x+1/2)}} = \left(\frac{x}{x+\frac{1}{2}}\right)^{x} \sqrt{\frac{e}{x}}. \tag{4.20}$$

Wenn für x die Anzahl der Freiheitsgrade eingesetzt wird, folgt für N Moleküle mit je drei Freiheitsgraden für das Hinzufügen eines Teilchens

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N+3}{2}\right)} = \frac{2}{3N+1} \left(\frac{3N}{3N+1}\right)^{\frac{3N}{2}} \sqrt{\frac{2e}{3N}}. \tag{4.21}$$

Für das Entfernen eines Teilchens erhält man analog den Ausdruck

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N-3}{2}\right)} = \left(\frac{3N}{2}-1\right) \left[\frac{3(N-1)+1}{3(N-1)}\right]^{\frac{3(N-1)}{2}} \sqrt{\frac{3(N-1)}{2e}}. \tag{4.22}$$

In diesen Ausdrücken tritt keine Γ-Funktion mehr auf. Die Basis des Exponenten nimmt einen Wert nahe eins an, sodass sich trotz des großen Exponenten keine sehr großen Zahlen für beide Ausdrücke ergeben und die Auswertung des Akzeptanzkriteriums keine numerischen Probleme bereitet.

Nachdem die Akzeptanzkriterien vorgestellt worden sind, wird nun auf die konkrete Variation der Konfigurationen während einer Monte-Carlo-Simulation eingegangen. Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Konfigurationsänderung sind in Abb. 4.2 dargestellt. Damit die Markov-Kette einer Monte-Carlo-Simulation die gewünschten Wahrscheinlichkeitsverteilungen korrekt abtastet, muss das Prinzip der detaillierten Balance berücksichtigt werden. Das bedeutet, es darf keine festgelegte Reihenfolge für die Konfigurationsänderungen, die Reihenfolge der ausgewählten Teilchen für einen Zug und die Stärke der jeweiligen Änderung bestehen. Daher wird der Ablauf einer Monte-Carlo-Simulation durch Zufallszahlen ξ gesteuert, die aus einer Gleichverteilung im Intervall [0; 1] generiert werden. In jedem Zyklus wird zuerst durch eine Zufallszahl entschieden, welche Art von Konfigurationsänderung durchgeführt wird. Wenn eine Teilchenverschiebung ausgewählt wurde, wird anschließend durch eine zweite Zufallszahl ausgewählt, welches Teilchen verschoben wird. Mit einer dritten Zufallszahl wird festgelegt, wie weit das Teilchen verschoben werden soll. Die maximal mögliche Verschiebung wird durch die Größe $\Delta r_{\max}$, die minimale Verschiebung durch $\Delta r_{\min}$ vorgegeben. Sie sind in Abb. 4.2 (a) durch die rot gestrichelten Kreise dargestellt. Die minimal mögliche Verschiebung wird in dieser Arbeit auf null gesetzt. Die maximale Verschiebung wird während der Simulation dynamisch so angepasst, dass etwa 50% der getesteten Verschiebungen akzeptiert werden. Das Teilchen wird nur innerhalb dieser Grenzen verschoben. Dadurch wird vermieden, dass sich zwei Teilchen durch eine Verschiebung zu nahe kommen oder überlappen. Die Anzahl der akzeptierten Züge wird aufsummiert und nach einer vom Anwender festzulegenden Anzahl an Zyklen mit den insgesamt getesteten Konfigurationsänderungen verglichen. Dieses Verhältnis wird als Akzeptanzrate η bezeichnet und wurde für die Teilchenverschiebung auf den Wert $\eta_{\Delta \boldsymbol{r}} = 0{,}5$ gesetzt. Dieser Wert wird von Allen und Tildesley empfohlen [7]. Zur Berechnung der aktuellen Akzeptanzrate wurden stets 100 Zyklen verwendet. Wenn die Akzeptanzrate größer als 0,5 ist, wird der Wert von $\Delta r_{\max}$ erhöht. Wenn die Akzeptanzrate kleiner als 0,5 ist, wird die maximale Verschiebung reduziert [7]. Die jeweilige Vergrößerung oder Reduzierung von $\Delta r_{\max}$ wird vom Anwender zu Simulationsbeginn vorgegeben und wurde auf 5% eingestellt.

Drehungen von Molekülen werden ebenfalls durch eine maximal mögliche Veränderung des Molekülvektors $\Delta \boldsymbol{e}_{\max}$ beschränkt, vgl. Abb. 4.2 (b). Auch hier wird für eine festgelegte Anzahl von versuchten Drehungen die aktuelle Akzeptanzrate berechnet. Drehungen von Molekülen können mit drei verschiedenen Flip-Verfahren durchgeführt werden, die

von Allen und Tildesley beschrieben werden [7]. Im ersten Verfahren werden die Moleküle durch Veränderung des Polar- und Azimutwinkels ϑ und φ gedreht. Im zweiten Verfahren werden die Moleküle um zwei orthonormale auf ihrer Längsachse stehende Achsen gedreht, die ebenfalls zueinander orthogonal sind. Das dritte Verfahren weist dem Molekülvektor in der ihn umgebenden Einheitskugel eine neue Richtung zu. Alle drei Verfahren liefern übereinstimmende Ergebnisse für Zustandsgrößen weit innerhalb der Unsicherheit einer Simulation. In dieser Arbeit wurde das dritte Flip-Verfahren verwendet. Die Akzeptanzrate wurde zu $\eta_{\Delta e} = 0{,}95$ vorgegeben. Wie bei Teilchenverschiebungen wird die maximal mögliche Drehung nach 100 Zyklen angepasst. Die maximal möglichen Drehung wird stets um 2% verändert. Die Akzeptanzrate wurde so hoch gewählt, um nur kleine Drehungen zuzulassen. Andernfalls besteht aufgrund der geringen Größe von Stickstoff- und Kohlendioxidmolekülen das Risiko, dass $\eta_{\Delta e_{\max}}$ immer weiter gesteigert oder reduziert wird und Moleküle dann entweder kaum gedreht oder im anderen Extremfall je Raumrichtung um mehr als 360° gedreht werden. Um die detaillierte Balance zu erfüllen, wird bei Teilchendrehungszügen zuerst das zu drehende Teilchen mit einer Zufallszahl ausgewählt. Anschließend wird durch eine zweite Zufallszahl festgelegt, wie weit das Molekül im Rahmen der maximalen Drehung rotiert wird.

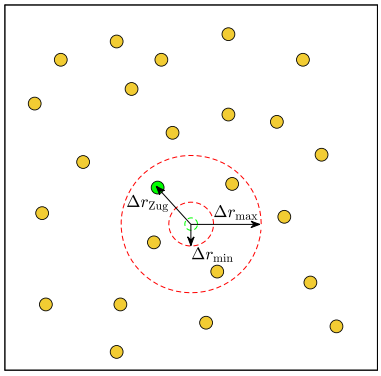
Bei Teilchenverschiebungen und -drehungen werden nur die Wechselwirkungen des verschobenen i-ten Teilchens mit den $N - 1$ anderen Teilchen, die nicht bewegt wurden, berechnet. Der Aufwand für die Berechnung der Paarwechselwirkungen ist proportional zur Teilchenzahl N und für die Berechnung der Dreikörperwechselwirkungen proportional zu N^2. Teilchenverschiebungen und -drehungen werden in allen acht Ensembles durchgeführt. Im NVE- und NVT-Ensemble sind sie aufgrund der konstanten Teilchenzahl und des konstanten Volumens die einzige Art von Zügen in der Markov-Kette.

In den isobaren Ensembles (NpT-, NpH-, μpR- und μpT-Ensemble) muss wegen des vorgegebenen konstanten Drucks das Volumen verändert werden. Dies ist in Abb. 4.2 (c) dargestellt. Durch die Größe $\Delta L_{\max}$ wird die maximal mögliche Änderung der Boxlänge begrenzt. Die größt- und kleinstmögliche Box bei einer Volumenveränderung ist in Abb. 4.2 (c) durch die beiden rot gestrichelten Quadrate angedeutet. Die blaue Box ist die in diesem Zug zufällig erzeugte Volumenverkleinerung. Der Unterschied zum ursprünglichen Boxvolumen (schwarz gestrichelt) ist die Volumenveränderung ΔV. Bei einer Volumenveränderung werden die Koordinaten aller Partikel mit dem Verhältnis aus alter und neuer Boxlänge skaliert. Für die neue Konfiguration müssen die Wechselwirkungen zwischen allen Partikeln berechnet werden, sodass der Aufwand für die Berechnung der Paarwechselwirkungen proportional zu N^2 und für die Berechnung der Dreikörperwechselwirkungen proportional zu N^3 ist. Bei der Volumenveränderung müssen auch der Cutoff-Radius und die Korrektur für große Reichweiten angepasst werden.

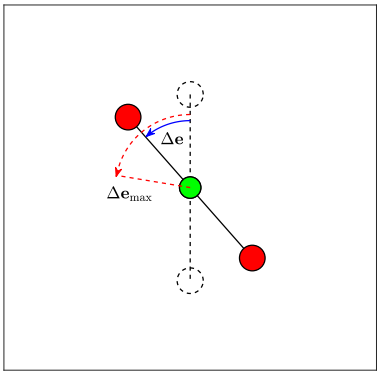
Wenn die Volumenveränderung akzeptiert wird, behalten die Teilchen ihre neuen Koordinaten. Bei einer Verwerfung werden die Teilchenpositionen wieder auf ihre alten Werte zurückgesetzt. Die Akzeptanzrate für Volumenveränderungen wird zu $\eta_{\Delta V} = 0{,}5$ festgelegt. Eine Anpassung der maximalen Änderung der Boxlänge um 5% erfolgt nach 1000 Zyklen. Weil Volumenveränderungen alle Teilchenpositionen ändern, werden sie seltener als Teilchenverschiebungen oder Teilchendrehungen durchgeführt. Beispielsweise wird im NpT-Ensemble durch eine Zufallszahl ξ festgelegt, ob eine Volumenveränderung, eine Teilchenverschiebung oder eine Teilchendrehung getestet wird. Wenn $\xi < 1/N$ ist, wird eine Volumenveränderung getestet, andernfalls eine Teilchenverschiebung oder Teilchendrehung. Dadurch wird sichergestellt, dass viele Teilchen vor einer erneuten Volumenveränderung eine andere Position eingenommen haben und der Konfigurationsraum effektiver durchlaufen wird.

Bei Simulationen in den Ensembles mit vorgegebenem chemischen Potential wird zusätzlich die Teilchenzahl variiert. Erneut wird mit einer Zufallszahl entschieden, ob das Hinzufügen oder das Entfernen von Partikeln getestet wird. Ist sie größer als 0,5, wird ein Einfügeversuch unternommen. Ist sie kleiner als 0,5, so wird die Entfernung eines Teilchens getestet. Im Fall des Hinzufügens wird, wie in Abb. 4.2 (d) dargestellt, ein Teilchen innerhalb der Simulationsbox an einem zufälligen Ort eingefügt und die Wechselwirkungsenergie mit den N anderen Teilchen berechnet. Wenn dagegen das Entfernen getestet wird, vgl. Abb. 4.2 (e), wird durch eine zweite Zufallszahl das zu entfernende Teilchen bestimmt. In diesem Fall wird die Wechselwirkungsenergie dieses Teilchens mit den $N - 1$ anderen Teilchen berechnet. Da das Hinzufügen und Entfernen immer nur für ein diskretes Teilchen getestet werden kann, entfällt hier die Einführung einer Akzeptanzrate und eine entsprechende Anpassung. Die Wahrscheinlichkeit, eine Änderung der Teilchenzahl zu testen, wurde analog zur Wahrscheinlichkeit für eine Volumenveränderung zu $\xi > 1 - 1/N$ gewählt, um die Fluktuationen in der Teilchenzahl zu begrenzen und sicherzustellen, dass das System nicht unlimitiert wächst oder schrumpft und die Teilchen dabei kaum verschoben werden.

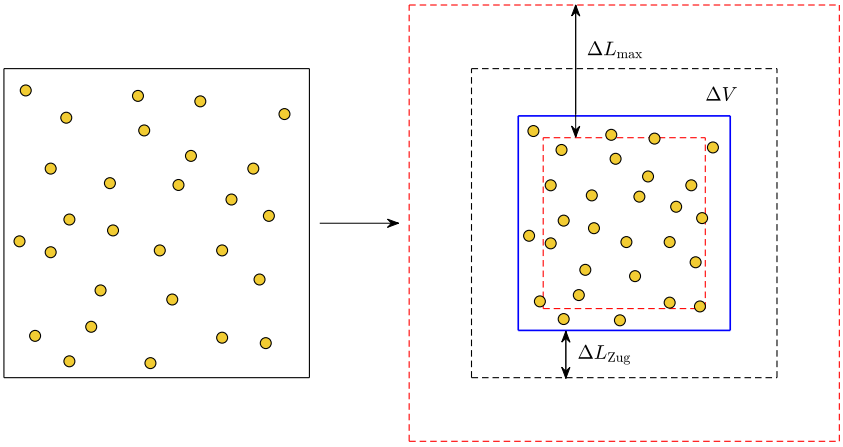
Um Randeffekte in der Nähe der Systemgrenze zu minimieren, werden periodische Randbedingungen verwendet. Dies ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Simulationsbox wird in allen drei Raumrichtungen wie in einem Kristallgitter unendlich oft repliziert. Wenn ein Teilchen auf einer Seite der Hauptbox austritt, rückt auf der gegenüberliegenden Seite die Kopie aus der benachbarten Box in die Hauptbox. Zusammen mit den periodischen Randbedingungen findet die Minimum-Image-Konvention bei der Berechnung der Wechselwirkungen Anwendung, die in Abb. 4.3 (a) für zwei Fälle durch den roten und grünen Kasten dargestellt ist, in deren Mittelpunkten sich das rote und grüne Teilchen befinden. Wenn bei der Berechnung der Wechselwirkungen eine Abstandskomponente r_x, r_y



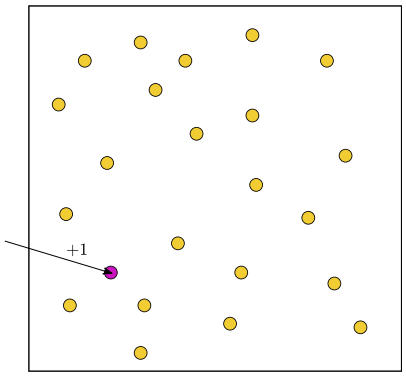
(a) Teilchenverschiebung



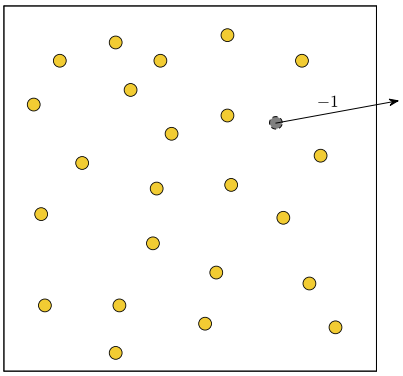
(b) Teilchendrehung



(c) Volumenveränderung



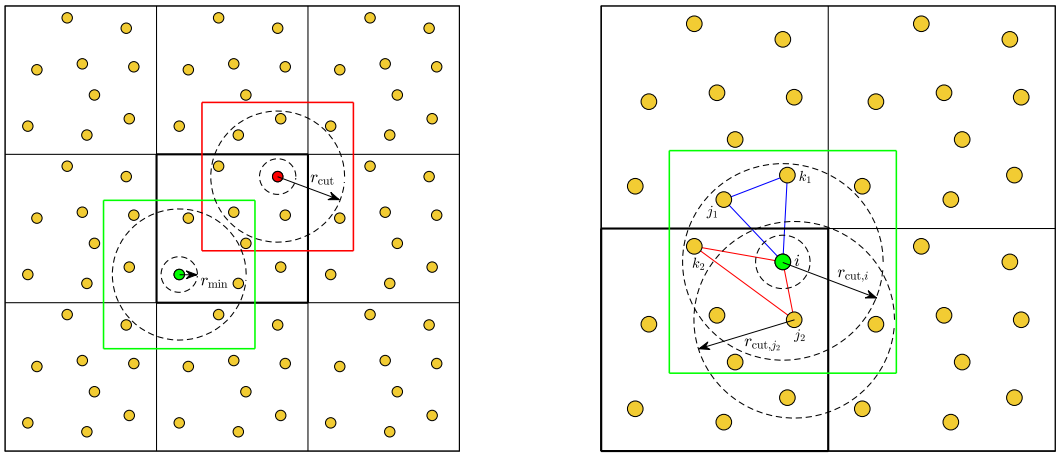
(d) Hinzufügen eines Teilchens



(e) Entfernen eines Teilchens

Abb. 4.2: Mögliche Konfigurationsänderungen in einer Monte-Carlo-Simulation.

oder r_z zwischen den Teilchen größer als die halbe Boxlänge ist, wird die Wechselwirkung mit dem nächstliegenden Bild in den benachbarten Boxen ausgewertet, d. h. es werden immer die Wechselwirkungen mit den anderen $N-1$ Teilchen berechnet, die dem betrachteten Partikel am nächsten sind. Anders ausgedrückt werden die Wechselwirkungen mit den Teilchen in einer verschobenen Box, in dessen Mittelpunkt das betrachtete Teilchen liegt, berechnet. Die Anwendung der periodischen Randbedingungen und Minimum-Image-Konvention gilt für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen gleichermaßen. Um die Rechenzeit in einer Simulation zu begrenzen, werden die



(a) Paarwechselwirkungen (b) Nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen

Abb. 4.3: Periodische Randbedingungen, Minimum-Image-Konvention und Cutoff-Kriterium für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen.

Potentialfunktionen beim Cutoff-Radius r_{cut} abgeschnitten, wie in Abb. 4.3 (a) und (b) durch die gestrichelten Kreise dargestellt. Nur die Wechselwirkungen zwischen Teilchen innerhalb der Cutoff-Kugel werden explizit mit den Potentialmodellen berechnet. Im Fall des roten Teilchens werden drei und im Fall des grünen Teilchens vier Paarwechselwirkungen abgeschnitten und nicht berücksichtigt. Der Cutoff-Radius kann maximal auf die halbe Boxlänge gesetzt werden, damit keine Wechselwirkungen mit Bildern außerhalb der Minimum-Image-Box berechnet werden. Die abgeschnittenen Wechselwirkungen jenseits des Cutoff-Radius werden durch die in Abschnitt 3.6 und 3.7 vorgestellte Long-Range-Korrektur bzw. Ewald-Summation oder Wolf-Summation berücksichtigt. Bei der Berechnung der Dreikörperwechselwirkungen wird ein Triplett berücksichtigt, wenn alle drei Paarabstände kleiner als der Cutoff-Radius für Dreikörperwechselwirkungen $r_{\text{cut,3B}}$ sind. In der Literatur gibt es unterschiedliche Angaben dazu, wie groß der Cutoff-Radius

gewählt werden darf, damit die Minimum-Image-Konvention nicht verletzt wird. Aus physikalischer Sicht darf ein Triplett nur einmal in die Berechnung einfließen. Es können sich aber Konstellationen ergeben, in denen ein Originalteilchen in ein Triplett und eine seiner Kopien in ein anderes Triplett einfließt. Mit der klassischen Minimum-Image-Konvention der Paarpotentiale müsste man sich für eines der beiden Tripletts entscheiden. Um solche Situationen zu vermeiden, wird der Cutoff-Radius oft sehr klein gewählt. Allerdings werden dadurch sehr viele Tripletts nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Methode von Jäger angewendet [116], mit der es möglich ist, auch Wechselwirkungen für größere Abstände zu berücksichtigen. Als erstes werden die Abstände R_1 und R_2 unter Anwendung der Minimum-Image-Konvention wie bei Paarwechselwirkungen bestimmt. Anschließend wird geprüft, ob beide unabhängig voneinander kleiner als der vorgegebene Cutoff-Radius sind, der, wie bei den Paarwechselwirkungen, maximal gleich der halben Boxlänge sein darf. Nur für den Fall, dass beide Abstände diese Bedingung erfüllen, wird der Abstand R_3 zwischen Teilchen zwei und drei berechnet. Weil auf die Koordinaten von Teilchen zwei und drei schon die Minimum-Image-Konvention angewendet worden ist, ist der Abstand R_3 bereits eindeutig bestimmt. Eine dritte Anwendung der Minimum-Image-Konvention entfällt. Wenn auch R_3 kleiner als der Cutoff-Radius ist, ist die kleinstmögliche Triplettkonfiguration dieser drei Teilchen gefunden. In Abb. 4.3 (b) trifft dies auf das Triplett mit den blauen Verbindungslinien zu. Das Triplett mit den roten Verbindungslinien erfüllt die Bedingungen dagegen nicht. Der Abstand R_3 zwischen den Teilchen j_2 und k_2 ist größer als der vorgegebene Cutoff-Radius, auch wenn beide Teilchen innerhalb des Cutoff-Kreises von Teilchen i liegen.

Bei Abständen unterhalb eines Abstandes $r_{\min}$, vgl. Abb. 4.3, wird das Paarpotential durch ein Hartkugelpotential ersetzt. Die Wechselwirkungsenergie unterhalb dieses Abstandes ist sehr groß und wird nicht berechnet. Daher wird die Konfigurationsänderung direkt verworfen. Die Dreikörperpotentiale werden in diesem Bereich ($0 < r \leq r_{\min}$) auf null gesetzt, da sie aufgrund ihrer analytischen Struktur bei geringen Abständen unphysikalische Werte liefern.

Die Steuerung der Simulation durch periodische Randbedingungen, die Minimum-Image-Konvention und die Vorgaben von r_{cut} und $r_{\min}$ gilt gleichermaßen für Simulationen mit Molekülen. Dabei werden die Minimum-Image-Konvention und das Cutoff-Kriterium auf den Schwerpunkt-Schwerpunkt-Abstand der Moleküle bezogen. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Moleküle ist es so zwar möglich, dass einige Site-Site-Abstände etwas größer als die halbe Boxlänge sind. Dennoch ist durch das Kriterium für die Schwerpunktabstände sichergestellt, dass sie nur einmal in die Berechnungen einfließen. Im Gegensatz dazu wird das Potential für Site-Site-Wechselwirkungen bei Abständen $R_{ij,ab} \leq r_{\min}$ zwischen zwei Sites stets durch ein Hartkugelpotential ersetzt, da in

diesem Fall bereits eine einzige zu starke bzw. unphysikalische Site-Site-Wechselwirkung zur Verwerfung des Zuges führt. Für Dreikörperwechselwirkungen wird die Wechselwirkungsenergie auch in diesem Fall auf null gesetzt wird.

Schließlich wird erläutert, wie die in Kapitel 2 hergeleiteten Gleichungen für die Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen in den acht Ensembles in Monte-Carlo-Simulationen verwendet werden. Dies ist exemplarisch für das NpT-Ensemble in Form eines Ablaufschemas in Abb. 4.4 dargestellt. Nach Beendigung der Gleichgewichtseinstellung werden zu Beginn der Produktionsphase einer Simulation Akkumulatoren für die Ensemblemittelwerte, die in den Gleichungen für die Zustandsgrößen bzw. Phasenraumfunktionen auftreten, initialisiert. Während der Produktionsphase werden die Momentanwerte nach jedem Zyklus zu den Akkumulatoren addiert. Wenn die Simulation abgeschlossen ist,

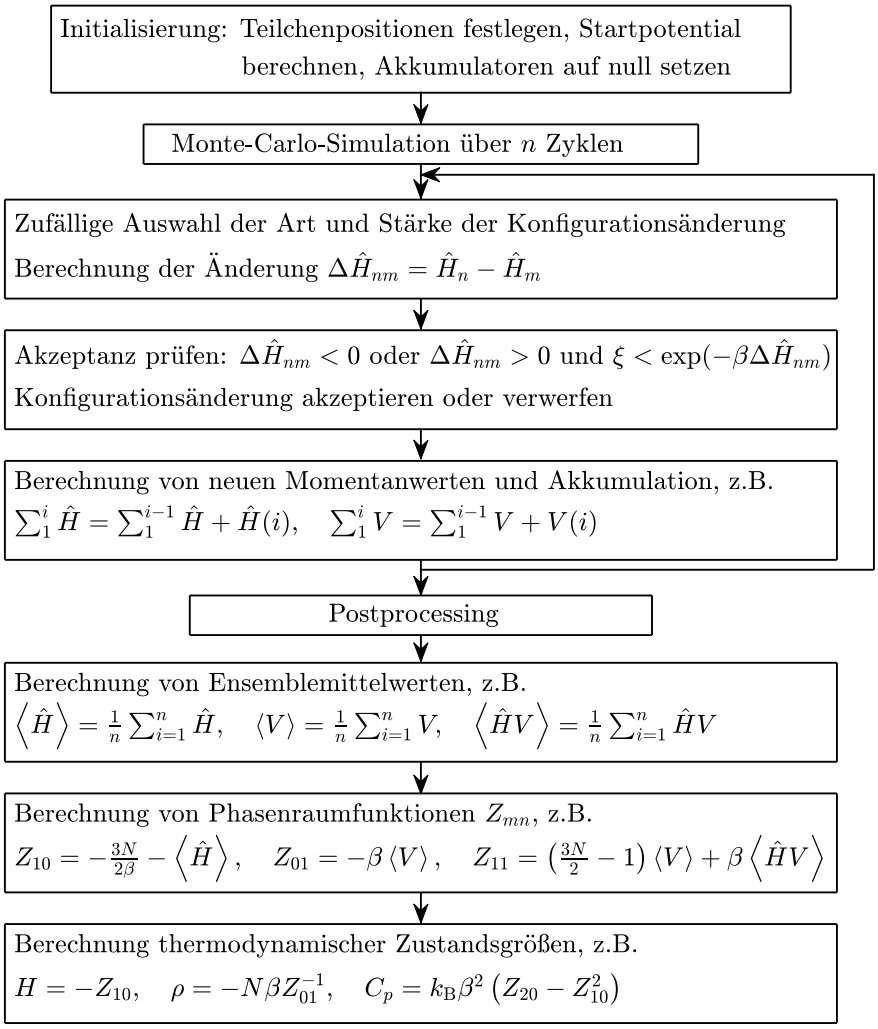


Abb. 4.4: Schematischer Ablauf einer Monte-Carlo-Simulation am Beispiel des NpT-Ensembles.

werden die Ensemblemittelwerte durch Division der Akkumulatoren mit der Zyklenzahl gebildet. Anschließend werden damit die Phasenraumfunktionen berechnet. Im letzten Schritt werden mit den Phasenraumfunktionen die thermodynamischen Zustandsgrößen ermittelt.

4.3 Extrapolation ins thermodynamische Limit und Unsicherheitsanalyse

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, makroskopische Eigenschaften von Fluiden so genau wie möglich zu berechnen. Dazu werden die in Kapitel 2 hergeleiteten Gleichungen zur Berechnung dieser Eigenschaften genutzt und die in Kapitel 3 vorgestellten Potentialmodelle für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen, Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs und Korrekturen für große Reichweiten verwendet. Dennoch werden Monte-Carlo-Simulationen stets mit einer relativ kleinen Anzahl an Teilchen und einem endlichen Cutoff-Radius durchgeführt. Wechselwirkungsbeiträge jenseits des Cutoff-Radius werden abgeschnitten und durch die Long-Range-Korrekturen approximiert. Daher stimmen die Ergebnisse einer Simulation nicht mit den makroskopischen Größen überein. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Simulationsergebnisse auf Werte für ein makroskopisches System extrapoliert.

Zunächst werden mehrere Monte-Carlo-Simulationen mit verschiedenen Teilchenzahlen durchgeführt. In jeder Simulation werden Werte für die thermodynamischen Größen und deren Unsicherheit bestimmt. Die berechneten Zustandsgrößen skalieren gemäß einer Taylorreihenentwicklung als Funktion von Potenzen der inversen Teilchenzahl. Diese Reihe kann in guter Näherung nach dem ersten Glied abgebrochen werden [227]. Daher können die Simulationsergebnisse als Funktion der inversen Teilchenzahl N^{-1} ins thermodynamische Limit $N \to \infty$ extrapoliert werden.

Zur Bestimmung der Unsicherheit der extrapolierten Werte wird die Unsicherheit der thermodynamischen Größen der einzelnen Simulationen mit unterschiedlichen Teilchenzahlen benötigt. Diese Unsicherheiten wurden mit der Methode der statistischen Ineffizienz nach Allen und Tildesley [8], die ursprünglich von Friedberg und Cameron [84] eingeführt wurde, und mit der Methode der Blockmittelwerte bestimmt. Bei beiden Methoden werden während der Simulation Zwischenergebnisse für die thermodynamischen Zustandsgrößen berechnet und mit diesen anschließend die Unsicherheit bestimmt. Die Verläufe für unterschiedliche thermodynamische Zustandsgrößen sind in Abb. 4.5 für beide Methoden über der Zyklenzahl aufgetragen.

Bei der Methode der statistischen Ineffizienz werden zuerst nach jedem Zyklus Momentanwerte der thermodynamischen Zustandsgrößen berechnet. Dabei lassen sich die Momentanwerte von thermodynamischen Zustandsgrößen zweiter und höherer Ordnung nicht direkt über instantane Phasenraumfunktionen berechnen, da sich diese aus den Fluktuationen von Zustandsgrößen erster Ordnung zusammensetzen und nicht jede Zustandsgröße pro Zyklus fluktuiert. Daher wurde von Lustig ein Verfahren vorgestellt, mit dem sich der Momentanwert $a(i)$ einer beliebigen Zustandsgröße des i-ten Zyklus aus den laufenden Mittelwerten $A(i)$ und $A(i-1)$ gemäß

$$a(i) = iA(i) - (i-1)A(i-1) \tag{4.23}$$

berechnet [146]. Wie in Abb. 4.5 dargestellt, schwanken diese Momentanwerte stark und weisen aufgrund der Bestimmungsgleichung, vgl. Gl. (4.23), eine hohe Korrelation zueinander auf. Durch Anwendung der statistischen Ineffizienz wird die Unsicherheit deutlich reduziert und der Korrelation der Momentanwerte Rechnung getragen. Das detaillierte Vorgehen wird von Allen und Tildesley ausführlich beschrieben [8].

Bei der Methode der Blockmittelwerte wird die Simulation in mehrere Blöcke unterteilt. Für jeden Block werden Mittelwerte für die Zustandsgrößen mit den in Kapitel 2 hergeleiteten Gleichungen berechnet. Die Standardabweichung der Blockmittelwerte vom Simulationsmittelwert wird als Schätzwert für die Standardunsicherheit des Simulationsmittelwertes verwendet. In Abb. 4.5 ist zu erkennen, wie die Blockmittelwerte für eine Blocklänge von $n_{\mathrm{Block}} = 100$ Zyklen und $n_{\mathrm{Block}} = 1000$ Zyklen deutlich weniger schwanken als die Momentanwerte mit dem Verfahren nach Lustig. Aufgrund der Blocklänge ist die Korrelation der Werte sehr gering. Beide Methoden liefern äquivalente Ergebnisse. Die Mittelwerte der Momentanwerte nach Lustig und die Mittelwerte der Blockmethode sind in Abb. 4.5 durch die gestrichelten Linien dargestellt und haben denselben Wert. Für die Simulationen im NpT-, μVT-, und NpH-Ensemble mit dem Lennard-Jones-Potential zur Validierung der in Kapitel 2 hergeleiteten Gleichungen wurde die Unsicherheit der thermodynamischen Zustandsgrößen mit der Methode der statistischen Ineffizienz berechnet. Anschließend wurde die Methode der Blockmittelwerte in das Simulationsprogramm implementiert. Mit dieser wurden die Validierungsrechnungen im μVL-, μpR- und μpT-Ensemble und die Simulationen für die realen Fluide Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid durchgeführt.

Gegenüber der Methode der statistischen Ineffizienz in Kombination mit dem Verfahren von Lustig hat die Blockmethode den Vorteil, dass der erste Mittelwert erst nach einer gewissen Anzahl an Zyklen berechnet wird. In dieser Arbeit wurde $n_{\mathrm{Block}} = 1{\times}10^5$ Zyklen gewählt. Auf diese Weise ist sehr wahrscheinlich jede mögliche Konfigurationsänderung ($\Delta\boldsymbol{r}$, $\Delta\boldsymbol{e}$, ΔV, $N+1$ und $N-1$) des betrachteten Ensembles mindestens einmal aufge-

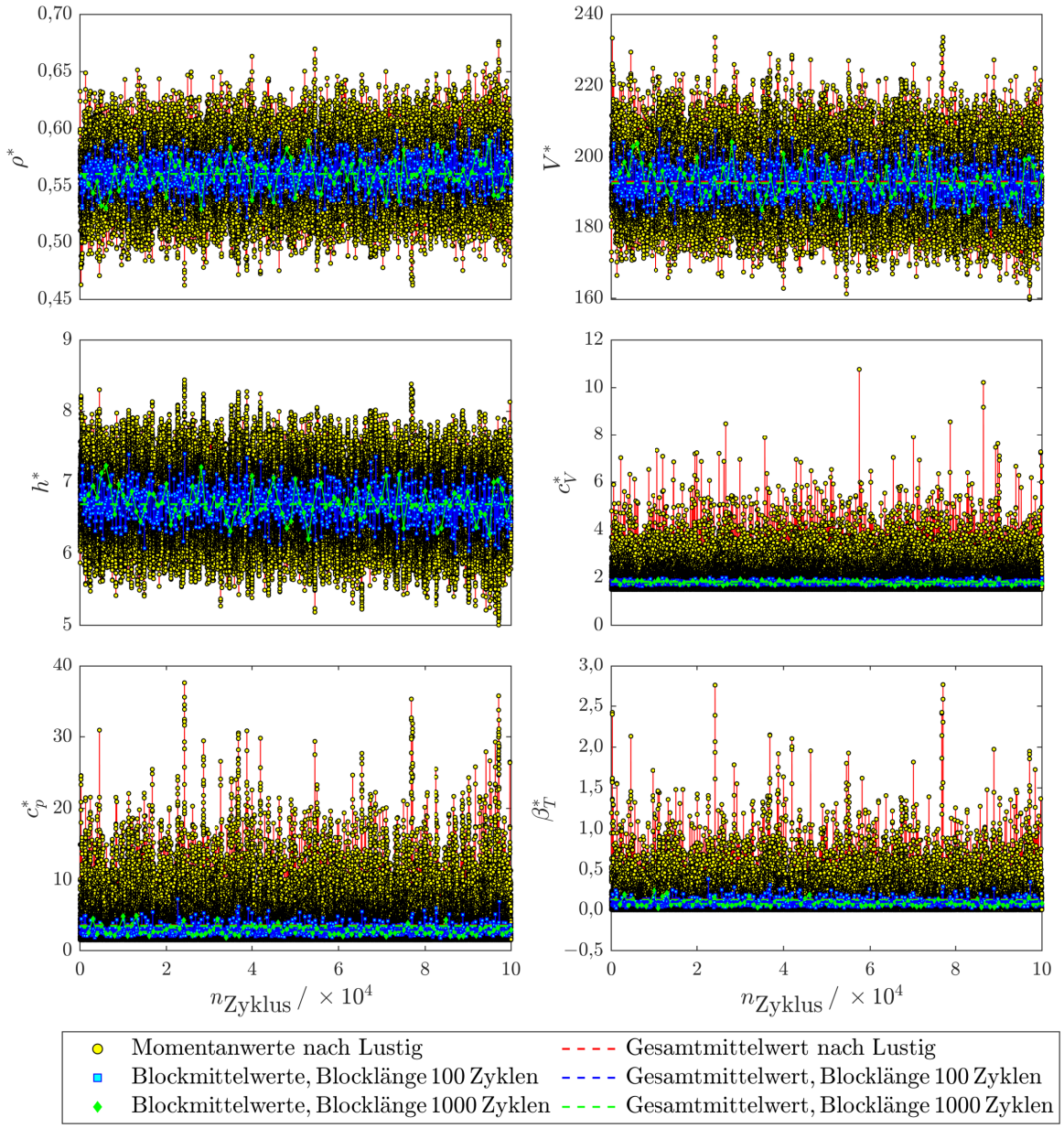


Abb. 4.5: Vergleich der Momentan- und Mittelwerte berechnet mit dem Verfahren nach Lustig [146] und der Blockmethode für das Lennard-Jones-Modellfluid im NpT-Ensemble mit 108 Teilchen für den Zustandspunkt ($T^* = 3{,}0$; $p^* = 3{,}0$).

treten. Im Gegensatz dazu ist dies bei dem Verfahren nach Lustig problematisch. Tritt beispielsweise bei einer Simulation im NpT-Ensemble während des ersten Zyklus keine Volumenveränderung auf, so sind die Fluktuationen des Volumens seit Simulationsbeginn null. Als Konsequenz ergeben sich bei der Berechnung der isochoren Wärmekapazität und des thermischen Druckkoeffizienten Polstellen, da für deren Berechnung durch die Volumenfluktuationen geteilt wird, vgl. Gl. (2.62) und Gl. (2.64). Aufgrund des in Gl. (4.23) aufgeführten Verfahrens ist auch der nächste Momentanwert nicht definiert, sodass sich

dieser mathematische Effekt durch die gesamte Simulation zieht. Das Verfahren kann also erst starten, wenn sichergestellt ist, dass jede Konfigurationsänderung, die in dem entsprechenden Ensemble stattfinden kann, mindestens einmal erfolgt ist. Dies ist *a priori* nicht bekannt, sodass der Startpunkt der Unsicherheitsanalyse je nach Ensemble und simuliertem Zustandspunkt vom Anwender ausgehend von Erfahrungswerten festgelegt werden muss. In der Praxis hat sich allgemein ein Start nach 100 Zyklen als praktikabel erwiesen.

Mit den Ergebnissen der Simulationen für m unterschiedliche Teilchenzahlen und ihren Unsicherheiten u wird die Extrapolation ins thermodynamische Limit als Funktion der inversen Teilchenzahl durchgeführt. Sie erfolgt als gewichtete lineare Regression (WLS) mit der Ansatzfunktion

$$y = aN^{-1} + b \tag{4.24}$$

durch eine Minimierung des Chi-Quadrat-Fehlers

$$\chi^2(a,b) = \sum_{j=1}^{m} \frac{\left(aN_j^{-1} + b - y_j\right)^2}{u(y_j)^2} \stackrel{!}{=} \text{min.}, \tag{4.25}$$

wobei jeder Funktionswert mit seiner Varianz gemäß

$$w_j = \frac{1}{u(y_j)^2} \tag{4.26}$$

gewichtet wird. Die Minimierung der Fehlerquadrate erfordert, dass die beiden partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \chi^2(a,b)}{\partial a} \stackrel{!}{=} 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial \chi^2(a,b)}{\partial b} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.27}$$

nach den Parametern a und b verschwinden. Als Lösung der Minimierungsaufgabe erhält man für die Steigung a und den y-Achsenabschnitt b die Gleichungen [228]

$$a = \frac{\langle N^{-1}y\rangle - \langle N^{-1}\rangle \langle y\rangle}{\langle N^{-2}\rangle - \langle N^{-1}\rangle^2} \tag{4.28}$$

und

$$b = \frac{\langle N^{-2}\rangle \langle y\rangle - \langle N^{-1}\rangle \langle N^{-1}y\rangle}{\langle N^{-2}\rangle - \langle N^{-1}\rangle^2}. \tag{4.29}$$

Die Gln. (4.28) und (4.29) enthalten gewichtete Mittelwerte von Kombinationen der inversen Teilchenzahl und den Simulationsergebnissen für die zu extrapolierende Zustandsgröße

y gemäß

$$\left\langle N^{-1} \right\rangle = \frac{\sum_{j=1}^{m} w_j N_j^{-1}}{\sum_{j=1}^{m} w_j}, \tag{4.30}$$

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{m} w_j y_j}{\sum_{j=1}^{m} w_j}, \tag{4.31}$$

$$\left\langle N^{-2} \right\rangle = \frac{\sum_{j=1}^{m} w_j N_j^{-2}}{\sum_{j=1}^{m} w_j} \tag{4.32}$$

und

$$\left\langle N^{-1} y \right\rangle = \frac{\sum_{j=1}^{m} w_j N_j^{-1} y_j}{\sum_{j=1}^{m} w_j}. \tag{4.33}$$

Der Wert der Zustandsgröße y im thermodynamischen Limit $N \to \infty$ entspricht dem y-Achsenabschnitt b der Regressionsgeraden.

Die Unsicherheit der extrapolierten Zustandsgröße wird mit der Monte-Carlo-Methode (MCM) ermittelt, die im "Guide to the expression of uncertainty in measurement" (GUM) [120] vorgeschlagen wird. Mit dieser Monte-Carlo-Methode wird die lineare Regression sehr häufig, insgesamt M mal, durchgeführt. In jeder Regression werden die Simulationsergebnisse für die unterschiedlichen Teilchenzahlen mit einer Zufallszahl aus einer Gauß-Verteilung gewählt, deren Standardabweichung zufällig gemäß

$$y_j(i) = y_j + \xi(i) u(y_j) \tag{4.34}$$

variiert. Mit der Monte-Carlo-Methode werden auf diese Weise M extrapolierte Werte erzeugt. Dies ist beispielhaft für die Temperatur des Lennard-Jones-Modellfluids für den überkritischen Zustandspunkt ($p^* = 3{,}0$; $h^* = 10{,}0$) in Abb. 4.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die extrapolierten Werte gemäß einer Gauß-Verteilung verteilt sind. Für 10^4 Fits (Anpassungen) weist der Verlauf noch kleine Schwankungen auf. Bis zu 10^6 Fits wird der Verlauf kontinuierlicher und nähert sich einer Gauß-Verteilung an. In dieser Arbeit

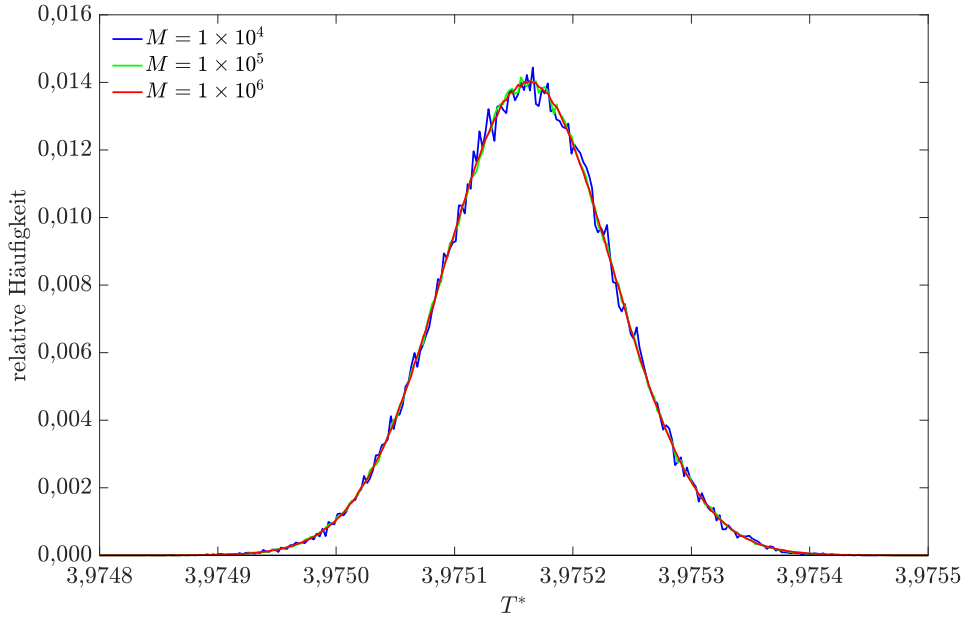


Abb. 4.6: Verteilung der extrapolierten Werte der Temperatur in Abhängigkeit der Anzahl der Fits M für das Lennard-Jones-Modellfluid im NpH-Ensemble für den Zustandspunkt ($p^* = 3{,}0$; $h^* = 10{,}0$).

werden, wie im GUM empfohlen [120], 10^6 Fits durchgeführt. Der finale extrapolierte Wert der thermodynamischen Zustandsgröße wird als Mittelwert der M extrapolierten Werte bestimmt. Die Standardabweichung der Gauß-Verteilung ist die Standardunsicherheit des extrapolierten Wertes. Der Ablauf zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen im thermodynamischen Limit ist in Abb. 4.7 schematisch dargestellt.

Ergebnisse der Extrapolation sind exemplarisch für die Dichte und Schallgeschwindigkeit von Stickstoff, Argon und Krypton in den Abb. 4.8 und 4.9 als Funktion der inversen Teilchenzahl dargestellt. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden jeweils mit Teilchenzahlen zwischen 64 und 500 im NpT-Ensemble über 10^7 Zyklen durchgeführt. Es ist zu erkennen, wie sich die Ergebnisse mit steigender Teilchenzahl den makroskopischen Werten, die mit der jeweiligen Referenzzustandsgleichung (ZGL) und Virialzustandsgleichung (VZGL) berechnet wurden, annähern, diese aber selbst für die größten simulierten Systeme mit 500 Teilchen nicht erreichen. Erst die extrapolierten Werte stimmen sehr gut mit der Referenzzustandsgleichung und Virialzustandsgleichung überein. Im Fall der Dichte von überkritischem Stickstoff und Argon zeigen die Simulationsergebnisse in sehr guter Näherung einen linearen Verlauf als Funktion der inversen Teilchenzahl. Die Finite-Size-Effekte werden somit nahezu vollständig durch die Extrapolation korrigiert. Dieses Ergebnis ist unabhängig von den verwendeten Potentialmodellen. Mit der Extrapolation wird neben der Teilchenzahl auch der Cutoff-Radius für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen gegen unendlich extrapoliert. Durch die Extrapolation gelingt es somit

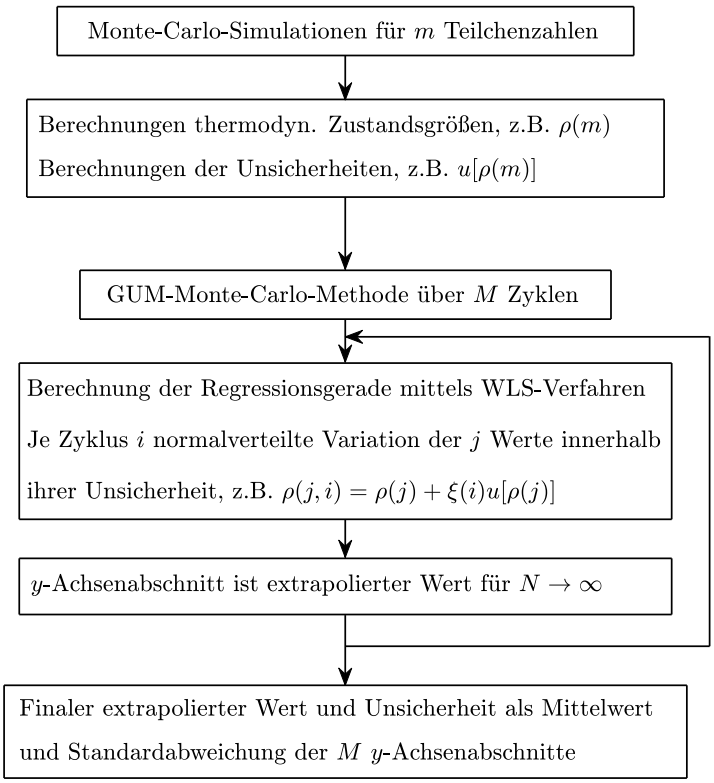


Abb. 4.7: Schematischer Ablauf der Extrapolation der simulierten thermodynamischen Zustandsgrößen ins thermodynamische Limit.

ohne direkte Long-Range-Korrektur für die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen, wie in Abschnitt 3.6 erläutert, die Beiträge der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen jenseits des Cutoff-Radius mittelbar zu berücksichtigen. Ebenso werden durch die Extrapolation die abgeschnittenen Beiträge der Coulomb-Wechselwirkungen jenseits des Cutoff-Radius bei der Wolf-Summation berücksichtigt.

Die lineare Abhängigkeit von der inversen Teilchenzahl ist umso ausgeprägter, je besser die Näherung $g_{2\mathrm{B}}(r) = 1$, auf der die Long-Range-Korrektur der dispersiven Anteile des Paarpotentials basiert, für den simulierten Zustandspunkt zutrifft. In Abb. 4.8 (c) für flüssiges Krypton ist zu erkennen, dass die Ergebnisse bei kleinen Teilchenzahlen streuen. Dieses Verhalten kann mit der in Abb. 3.16 (a) exemplarisch für einen flüssigen Zustand dargestellten radialen Paarverteilungsfunktion erklärt werden. Wegen der hohen Dichte sind das Volumen der Simulationsbox und der Cutoff-Radius klein, sodass die radiale Paarverteilungsfunktion bei diesem Cutoff-Radius noch nicht auf den Wert eins abgeklungen ist. Dennoch stimmen die extrapolierten Werte sehr gut mit der Zustandsgleichung überein. Die Streuung der Simulationswerte erhöht die Unsicherheit des extrapolierten Wertes, weil sie von der angepassten Regressionsgeraden nicht so gut beschrieben werden wie die Daten im überkritischen Gebiet.

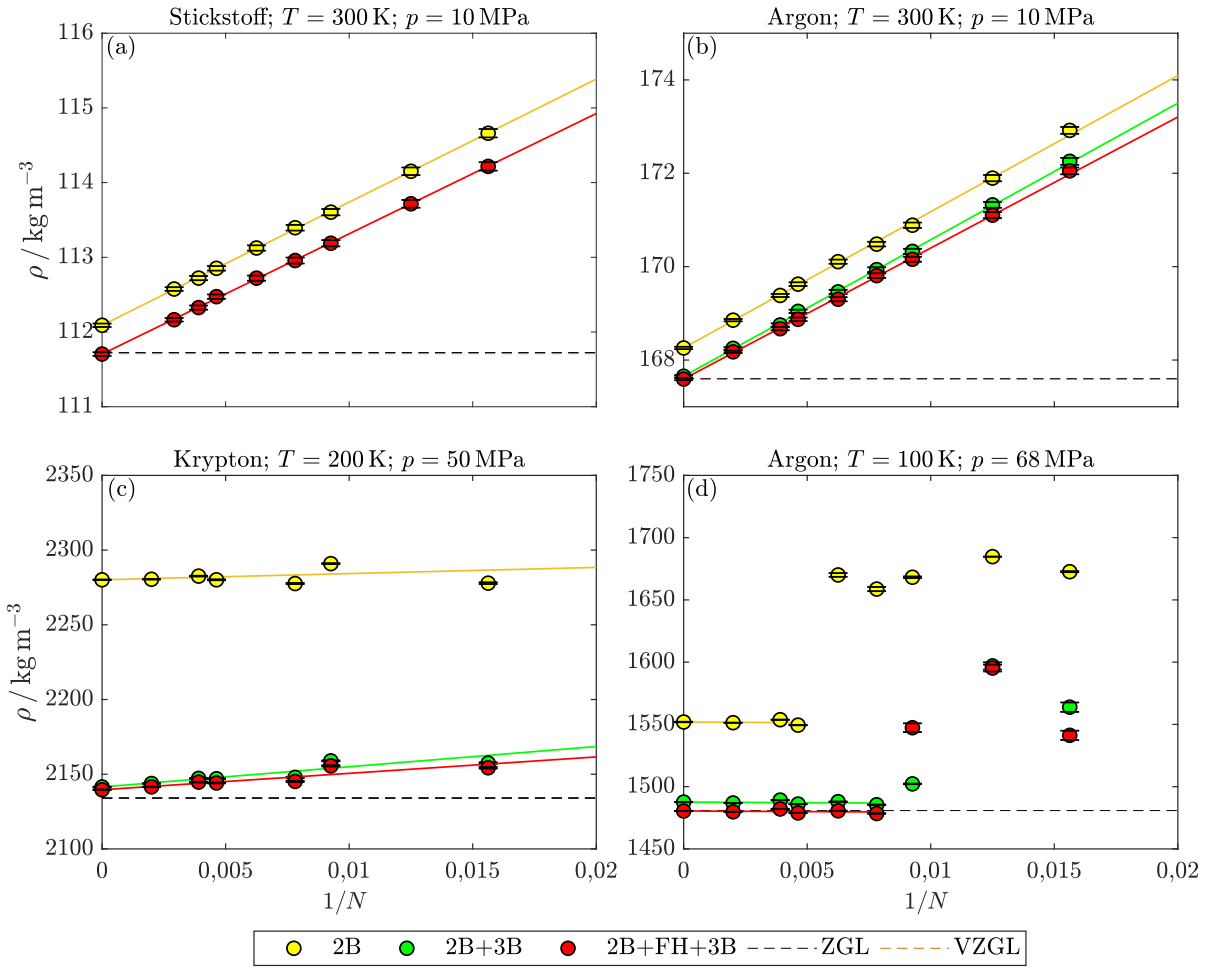


Abb. 4.8: Simulationsergebnisse für die Dichte von (a) überkritischem Stickstoff, (b) überkritischem Argon, (c) flüssigem Krypton und (d) flüssigem Argon als Funktion der inversen Teilchenzahl und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden im NpT-Ensemble durchgeführt.

Abb. 4.8 (d) zeigt Ergebnisse für einen Zustandspunkt im Flüssigkeitsgebiet von Argon nahe der Erstarrungslinie. Bei kleinen Teilchenzahlen liefern die Simulationen trotz Aufschmelzens vor Simulationsbeginn keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse. Diese Daten werden verworfen und bei der linearen Extrapolation nicht berücksichtigt. Mit dem nichtadditiven Dreikörperpotential wird der physikalisch sinnvolle Bereich zu kleineren Teilchenzahlen hin erweitert.

In Abb. 4.9 sind Simulationsergebnisse für die Schallgeschwindigkeit für die gleichen vier Zustandspunkte entsprechend dargestellt. Da in die Schallgeschwindigkeit auch zweite Ableitungen des thermodynamischen Potentials einfließen, sind die Unsicherheiten der Simulationsergebnisse und in Folge dessen auch die der extrapolierten Werte größer als bei der Dichte. Dennoch ist das lineare Verhalten als Funktion der inversen Teilchenzahl ebenfalls deutlich zu erkennen und wie bei der Dichte im überkritischen Gebiet stärker

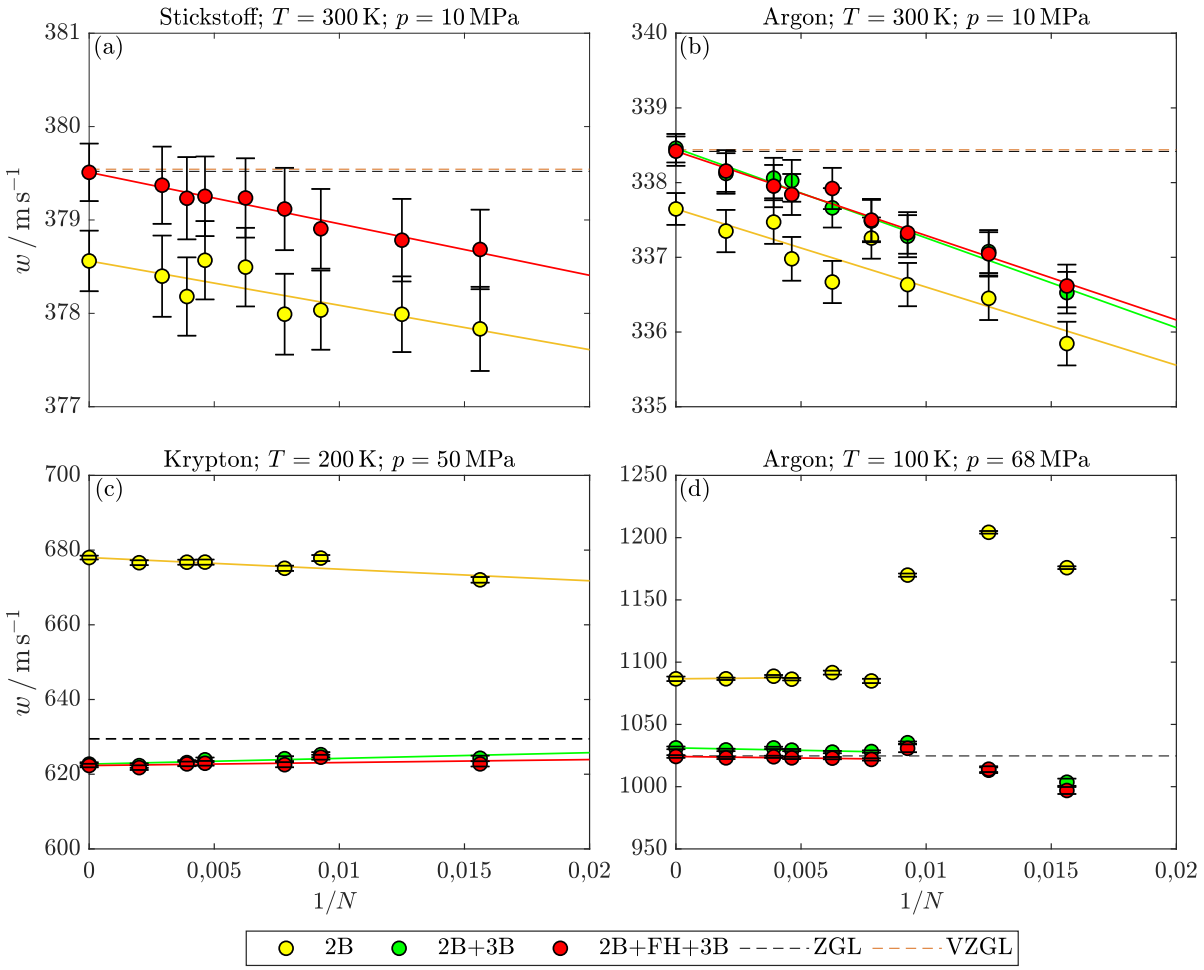


Abb. 4.9: Simulationsergebnisse für die Schallgeschwindigkeit von (a) überkritischem Stickstoff, (b) überkritischem Argon, (c) flüssigem Krypton und (d) flüssigem Argon als Funktion der inversen Teilchenzahl und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden im NpT-Ensemble durchgeführt.

ausgeprägt als in der Flüssigkeit, weil die Simulationsergebnisse dort wie für die Dichte stärker streuen. Im Unterschied zur Dichte hat die Regressionsgerade im überkritischen Gebiet eine negativen Steigung und nähert sich dem Wert im thermodynamischen Limit von unten an. Auch die extrapolierten Werte für die Schallgeschwindigkeit zeigen eine hohe Übereinstimmung mit der ZGL und VZGL.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse auf, dass die Extrapolation ins thermodynamische Limit neben der Berücksichtigung von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte notwendig ist, um Daten zu generieren, die mit den Eigenschaften von makroskopischen Systemen sehr gut übereinstimmen. Das hier vorgestellte Verfahren bietet im Gegensatz zu einer einzigen Simulation eines großen Systems mit mehreren tausend Partikeln den Vorteil, dass Finite-Size-Effekte durch die Extrapolation nahezu vollständig kompensiert werden und die Rechenzeit verhältnismäßig kurz bleibt.

5 Simulationsergebnisse für das Lennard-Jones-Modellfluid

Mit der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Monte-Carlo-Simulationsmethodik wurden Simulationen mit dem Lennard-Jones-Modellfluid im NpT-, μVT-, NpH-, μVL-, μpR- und μpT-Ensemble durchgeführt, um die in Kapitel 2 hergeleiteten Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen zu validieren. Das Lennard-Jones-Modellfluid wurde ausgewählt, da das Lennard-Jones-Potential einen funktional einfachen Aufbau hat und, wie von Stephan *et al.* [241] gezeigt wurde, eine sehr genaue Zustandsgleichung von Thol *et al.* [254] vorliegt, mit der die Simulationsergebnisse verglichen werden können.

Thol *et al.* geben die Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) ihrer Zustandsgleichung mit 0,1% für die Temperatur und 1,8% für den Dampfdruck an. Die Unsicherheit der Dichte beträgt 1% für das Gasgebiet, 0,15% bis 0,5% für das überkritische Gebiet und 0,1% für die Flüssigkeit. Die Unsicherheit für die spezifische isochore Wärmekapazität ist 0,5% und 1% für die spezifische isobare Wärmekapazität, den thermischen Druckkoeffizienten sowie die Schallgeschwindigkeit. Die Unsicherheit der isothermen Kompressibilität beträgt 3%. Die Unsicherheit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird mit 15% angegeben. Der Joule−Thomson-Koeffizient besitzt eine Unsicherheit zwischen 2,5% und 10% [254].

In jedem der sechs Ensembles wurde jeweils ein Zustandspunkt im Gas-, Flüssigkeits- und überkritischen Gebiet simuliert, um die charakteristische Breite des gesamten fluiden Zustandsgebietes abzudecken. Je nach Ensemble wurden zwischen zehn und 14 thermodynamische Zustandsgrößen berechnet. In allen Simulationen erstreckte sich die Phase der Gleichgewichtseinstellung über 10^5 Zyklen und die Produktionsphase über mindestens 10^7 Zyklen.

5.1 Das isotherm-isobare Ensemble

Für die Monte-Carlo-Simulationen im NpT-Ensemble wurden die Zustandspunkte ($T^* = 1{,}2$; $p^* = 0{,}05$) im Gasgebiet, ($T^* = 1{,}0$; $p^* = 1{,}0$) im Flüssigkeitsgebiet und ($T^* = 3{,}0$; $p^* = 9{,}0$) im überkritischen Gebiet gewählt. Die Simulationen wurden mit 108, 256, 500, 864 und 1372 Teilchen durchgeführt. Die thermodynamischen Eigenschaften wurden mit den in Tab. B.9, B.10 und B.13 aufgeführten Gleichungen berechnet. Anschließend wurden die Simulationsergebnisse für die verschiedenen Teilchenzahlen, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, auf jedem Zustandspunkt ins thermodynamische Limit extrapoliert. Die Ergebnisse sind für ausgewählte thermodynamische Zustandsgrößen in Abb. 5.1 dargestellt. Die Ergebnisse für alle berechneten thermodynamischen Zustandsgrößen sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die extrapolierten Werte größtenteils weit innerhalb ihrer Unsicherheit mit der Zustandsgleichung übereinstimmen. Als thermodynamische Zustandsgrößen erster Ordnung besitzen die Dichte und die spezifische Enthalpie die geringsten Unsicherheiten. Sie zeigen mit Abweichungen von weniger als 0,04% bzw. 0,07% die beste Übereinstimmung mit der ZGL.

Die thermodynamischen Eigenschaften zweiter Ordnung weisen größere Unsicherheiten und Abweichungen von der ZGL auf. Die größten Abweichungen treten im Flüssigkeitsgebiet auf, da dort, wie aus Abb. 5.1 hervorgeht, die Extrapolation durch die cutoffbedingte Streuung der Ergebnisse als Funktion der inversen Teilchenzahl am stärksten beeinflusst wird. Gleichwohl ist die Extrapolation ins thermodynamische Limit notwendig, um möglichst genaue Ergebnisse für die makroskopischen Zustandsgrößen zu erhalten. Die Abweichungen der Simulationsdaten für die spezifische isochore Wärmekapazität und Schallgeschwindigkeit von der ZGL sind mit 0,2% ebenfalls gering. Die isobare Wärmekapazität, der thermische Druck- und Ausdehnungskoeffizient und die isotherme und isentrope Kompressibilität zeigen Abweichungen von bis zu 0,5%. Die größten Abweichungen von der ZGL von bis zu 0,65% weisen die Ergebnisse des Joule−Thomson-Koeffizienten im Flüssigkeitsgebiet auf.

Die insgesamt sehr gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit der Zustandsgleichung zeigt, dass alle thermodynamischen Eigenschaften mit den hergeleiteten Gleichungen über das gesamte fluide Zustandsgebiet hinweg richtig berechnet werden.

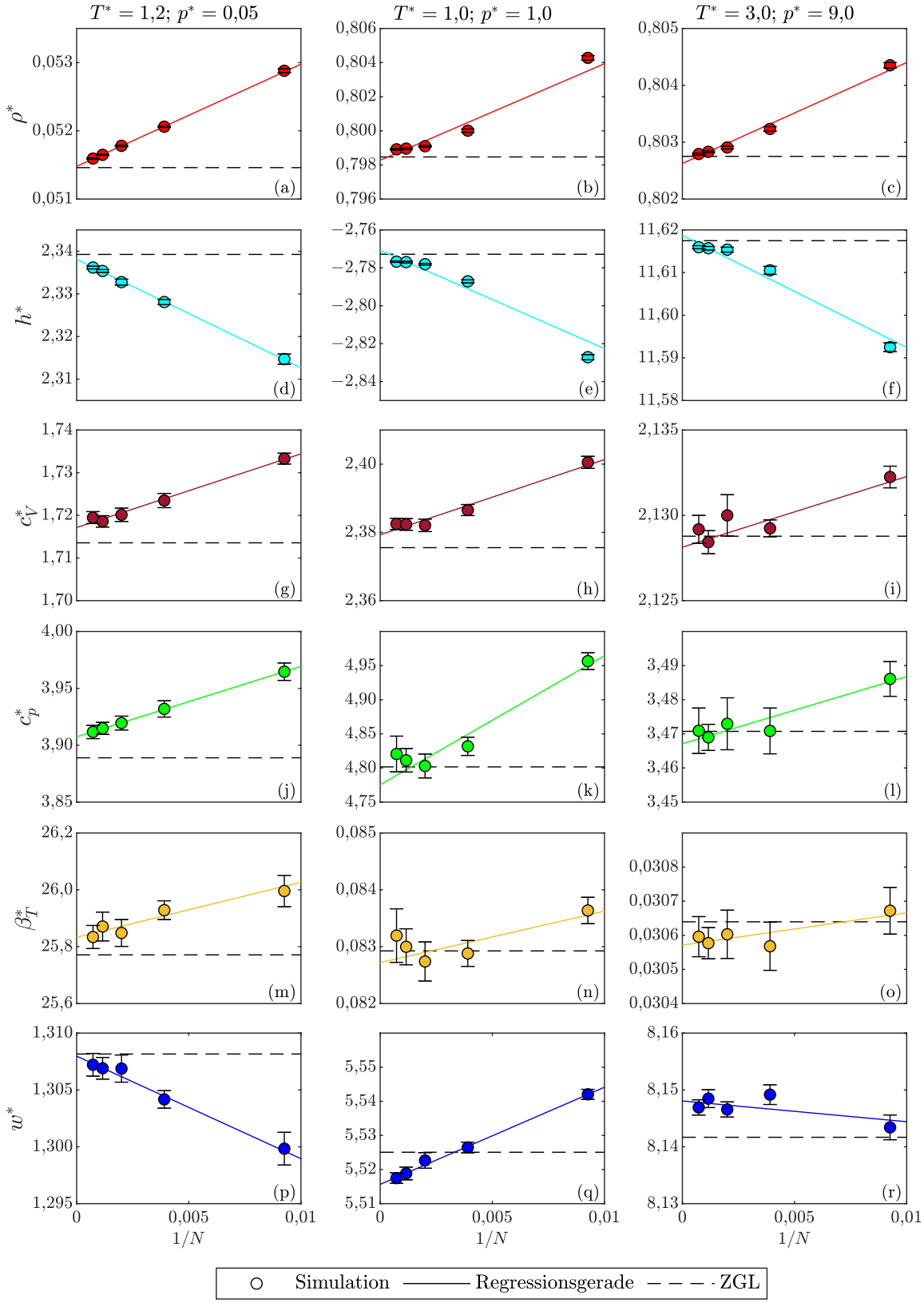


Abb. 5.1: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im NpT-Ensemble als Funktion der inversen Teilchenzahl für das Lennard-Jones-Modellfluid und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für ausgewählte Zustandsgrößen. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Tab. 5.1: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im NpT-Ensemble, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für zehn thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 10^7 Zyklen. Die Simulationen für jeden Zustandspunkt wurden mit 108, 256, 500, 864 und 1372 Teilchen durchgeführt. Die tabellierten Werte sind extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit $N \to \infty$. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$T^* = 1{,}2$; $p^* = 0{,}05$		$T^* = 1{,}0$; $p^* = 1{,}0$		$T^* = 3{,}0$; $p^* = 9{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
ρ^*	0,051 476(14)	0,051 461	0,798 78(48)	0,798 47	0,802 70(16)	0,802 75
H^*/N	2,3382(7)	2,3393	−2,775(6)	−2,773	11,6169(43)	11,6175
C_V^*/N	1,7171(24)	1,7136	2,379(5)	2,376	2,1285(22)	2,1288
C_p^*/N	3,9074(11)	3,8889	4,79(7)	4,80	3,468(9)	3,471
γ_V^*	0,060 31(7)	0,060 17	4,815(40)	4,833	3,4233(45)	3,4234
α_p^*	1,5580(23)	1,5505	0,399(8)	0,401	0,104 65(5)	0,104 89
β_T^*	25,83(7)	25,77	0,0828(9)	0,0829	0,0306(9)	0,0306
β_S^*	11,352(25)	11,355	0,041 185(7)	0,041 027	0,018 765(23)	0,018 793
w^*	1,3080(14)	1,3082	5,5159(24)	5,5251	8,148(5)	8,142
μ_{JT}^*	4,323(17)	4,300	−0,1573(43)	−0,1563	−0,2465(11)	−0,2460

5.2 Das großkanonische Ensemble

Die Monte-Carlo-Simulationen im großkanonischen Ensemble wurden für drei Zustandspunkte mit dem Algorithmus von Adams [3, 4] durchgeführt, bei dem die Größe B anstelle des chemischen Potentials vorgegeben wird. Neben den in Abschnitt 2.4 hergeleiteten Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen werden die isotherme Kompressibilität sowie der thermische Druck- und Ausdehnungskoeffizient mit den Gleichungen von Hill und von Adams [4, 112] berechnet. Da die Teilchenzahl im großkanonischen Ensemble nicht vorgegeben ist, wird hier auf die Extrapolation ins thermodynamische Limit als Funktion der inversen Teilchenzahl verzichtet. Um die Finite-Size-Effekte dennoch so weit wie möglich zu reduzieren, wurden sehr große Systeme mit 2200 bis 2500 Teilchen simuliert. Für die Simulationen wurden die Zustandspunkte ($B = 7{,}5; V^* = 60.000; T^* = 1{,}2$) im Gasgebiet, ($B = 4{,}5; V^* = 3000; T^* = 1{,}0$) im Flüssigkeitsgebiet und ($B = 9{,}0; V^* = 5000; T^* = 4{,}0$) im überkritischen Gebiet ausgewählt. Bei der Wahl von B ist zu beachten, dass in diesen Wert die mittlere Teilchenzahl einfließt, vgl. Gl. (4.12). Da diese jedoch *a priori* nicht bekannt ist, skalieren bei konstantem B mit einer Veränderung der Vorgabe des Volumens die Teilchenzahl und Dichte nichtlinear.

Die Simulationsergebnisse und erweiterten Unsicherheiten sind in Tab. 5.2 aufgeführt und Werten gegenübergestellt, die mit der Zustandsgleichung berechnet wurden. Die Werte, die mit den Gleichungen von Hill und von Adams berechnet wurden, sind mit einer Tilde gekennzeichnet. Bei der Berechnung der Zustandsgrößen mit der ZGL wurde neben der vorgegebenen Temperatur die in der Simulation berechnete Dichte vorgegeben. Da sie mit einer Unsicherheit behaftet ist, weisen die mit der ZGL berechneten Werte in Tab. 5.2 ebenfalls eine geringe Unsicherheit auf. Der Algorithmus von Adams kann überprüft werden, indem der residuelle Anteil des chemischen Potentials über den Zusammenhang

$$\mu_{\mathrm{res}} = k_{\mathrm{B}} T \left(B - \ln \langle N \rangle \right) \tag{5.1}$$

mit der simulierten mittleren Teilchenzahl bestimmt und mit dem Wert aus der ZGL verglichen wird. Für alle drei Zustandspunkte zeigen die simulierten Werte von μ_{res} eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Zustandsgleichung berechneten Werten. Dies belegt, dass der Algorithmus von Adams das großkanonische Ensemble korrekt simuliert. Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse für den Druck, die potentielle Energie und die Enthalpie mit der Zustandsgleichung ist sehr gut und zeigt, dass die thermodynamischen Größen erster Ordnung mit hoher Genauigkeit simuliert werden. Die geringsten Abweichungen treten im Gasgebiet, die größten im Flüssigkeitsgebiet auf. Die spezifische isochore und isobare Wärmekapazität sowie die isentrope Kompressibilität,

Schallgeschwindigkeit und der Joule−Thomson-Koeffizient stimmen ebenfalls innerhalb der Unsicherheiten der ZGL mit ihr überein.

Ein besonderes Augenmerk wird auf die Ergebnisse für γ_V^*, β_T^* und α_p^* gelegt. Die Werte, die mit den in Abschnitt 2.4 hergeleiteten Gleichungen berechnet wurden, stimmen gut mit der Zustandsgleichung überein. Im Gegensatz dazu zeigen die Werte, die mit den Gleichungen von Hill und von Adams berechnet wurden, für jeden Zustandspunkt größere Unsicherheiten und stärkere Abweichungen von der ZGL. Im Fall des thermischen Druckkoeffizienten γ_V^* stimmen die Werte, die mit Gl. (2.101) berechnet wurden, innerhalb von 0,2% mit der ZGL überein. Die Werte, die mit der Gleichung von Adams berechnet wurden, vgl. Gl. (2.109), weichen dagegen mit 0,4% bis 4,3% deutlich ab. Dies ist auf die hohe Abweichung der Dichte, die mit der partiellen Ableitung $(\partial p/\partial \mu)_{T,V}$ ausgedrückt wurde, zurückzuführen, vgl. Gl. (2.107). Die Werte für $(\partial p/\partial \mu)_{T,V}^*$ weichen um bis zu 5,0% im Gasgebiet von den Werten ab, die mit $\rho = \langle N \rangle / V$ berechnet wurden. In der Flüssigkeit und im überkritischen Gebiet liegen sie nur 2,4% bzw. 0,7% unter dem Wert der ZGL. Diese Abweichungen sind aber dennoch größer als die der anderen thermodynamischen Zustandsgrößen. Die Werte, die mit der Gleichung von Hill für die isotherme Kompressibilität und mit der Gleichung von Adams für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt wurden, weichen im Gasgebiet um 5,0% bzw. 5,4% von der ZGL ab. Beim Zustandspunkt im Flüssigkeitsgebiet betragen die Abweichungen −1,3% bzw. −1,6% und beim Zustandspunkt im überkritischen Gebiet −0,6% und −0,3%. Im Vergleich dazu zeigen die Ergebnisse mit den in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichungen mit Abweichungen zwischen 0,1% und 0,8% für die isotherme Kompressibilität und 0,06% und 0,7% für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit der ZGL. Durch die insgesamt gute Übereinstimmung wird somit nachgewiesen, dass die in dieser Arbeit hergeleiteten Ausdrücke zur Berechnung dieser thermodynamischen Zustandsgrößen richtig sind und wesentlich genauere Ergebnisse liefern als die bisher in der Literatur vorliegenden Gleichungen.

Dieser Punkt kann zusätzlich durch die Betrachtung der thermodynamischen Identität $\beta_T \gamma_V / \alpha_p = 1$ bekräftigt werden, die, wie in Abschnitt 2.4 gezeigt, von den in dieser Arbeit hergeleiteten Ausdrücken, jedoch nicht von den Gleichungen von Hill und von Adams erfüllt wird. Die in Tab. 5.2 aufgeführten Werte für $\beta_T^* \gamma_V^* / \alpha_p^*$ zeigen, dass die Werte, die mit den in dieser Arbeit hergeleiteten Ausdrücken berechnet wurden, die Identität stets erfüllen. Werden die drei Zustandsgrößen mit den Gleichungen von Hill und von Adams berechnet und ins Verhältnis gesetzt, so weichen die Werte für $\beta_T^* \gamma_V^* / \alpha_p^*$ um −2,6% im Gasgebiet bis zu 4,6% im Flüssigkeitsgebiet von eins ab. Damit ist ersichtlich, dass die Identität nicht erfüllt ist und die in Abschnitt 2.4 theoretisch begründete thermodynamische Inkonsistenz der Ausdrücke von Hill und von Adams für γ_V, β_T und α_p auch mit den Simulationsergebnissen nachgewiesen werden kann.

Tab. 5.2: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im μVT-Ensemble, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für 14 thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Die Simulationen im Gasgebiet und überkritischen Gebiet umfassten 10^7 Zyklen, die Simulationen im Flüssigkeitsgebiet 2×10^7 Zyklen. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit der vorgegebenen Temperatur und der berechneten Dichte ermittelt. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$B = 7{,}5$; $V^* = 60.000$; $T^* = 1{,}2$		$B = 4{,}5$; $V^* = 3000$; $T^* = 1{,}0$		$B = 9{,}0$; $V^* = 5000$; $T^* = 4{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
N	2462,5(14)		2204,7(11)		2524,2(9)	
ρ^*	0,041 042(24)	0,041 042	0,734 89(37)	0,734 89	0,504 84(17)	0,504 84
$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)^*_{T,V}$	0,043 06(46)	0,041 042	0,7170(5)	0,734 89	0,501 20(31)	0,504 84
p^*	0,041 705(19)	0,041 705	0,2613(32)	0,2608	3,5922(26)	3,5932
E^*/N	1,454 82(37)	1,455 05	−3,623(5)	−3,622	3,3726(16)	3,3718
H^*/N	2,470 97(11)	2,471 20	−3,2677(7)	−3,2674	10,4882(35)	10,4894
C^*_V/N	1,6664(8)	1,6639	2,2347(10)	2,2331	1,7524(27)	1,7543
C^*_p/N	3,511(7)	3,503	5,432(38)	5,418	3,239(7)	3,242
γ^*_V	0,046 586(22)	0,046 538	3,815(6)	3,824	1,1847(15)	1,1847
$\tilde{\gamma}^*_V$	0,0454(8)	0,046 538	3,99(27)	3,824	1,189(13)	1,1847
α^*_p	1,3544(48)	1,3518	0,616(6)	0,612	0,1584(6)	0,1585
$\tilde{\alpha}^*_p$	1,425(49)	1,3518	0,602(25)	0,612	0,158(36)	0,1585
β^*_T	29,07(8)	29,05	0,1614(17)	0,1601	0,133 69(39)	0,133 83
$\tilde{\beta}^*_T$	30,5(5)	29,05	0,158(6)	0,1601	0,1330(31)	0,133 83
$\beta^*_T\gamma^*_V/\alpha^*_p$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\tilde{\beta}^*_T\tilde{\gamma}^*_V/\tilde{\alpha}^*_p$	0,9736	1,0	1,0459	1,0	1,0033	1,0
β^*_S	13,798(16)	13,796	0,066 41(28)	0,065 98	0,072 33(9)	0,072 41
w^*	1,3289(10)	1,3289	4,527(5)	4,541	5,2332(18)	5,2304
μ^*_{JT}	4,339(29)	4,327	−0,0962(23)	−0,0974	−0,2241(19)	−0,2235
μ^*_{res}	−0,3707(7)	−0,3707	−3,1983(5)	−3,1999	4,6653(14)	4,6665

5.3 Das isenthalp-isobare Ensemble

Die Monte-Carlo-Simulationen im NpH-Ensemble wurden mit 64, 108, 128, 216, 256, 500, 864 und 1372 Teilchen für die Zustandspunkte ($p^* = 0{,}05$; $h^* = 2{,}5$) im Gasgebiet, ($p^* = 1{,}0$; $h^* = -2{,}5$) im Flüssigkeitsgebiet und ($p^* = 3{,}0$; $h^* = 10{,}0$) im überkritischen Gebiet unter Vorgabe der spezifischen Enthalpie $h^* = H^*/N$ durchgeführt. Für die Berechnung der Vergleichswerte mit der Zustandsgleichung wurden neben den vorgegebenen Drücken die extrapolierten Werte der Temperatur verwendet. Aufgrund der Unsicherheiten der berechneten Temperaturen sind die mit der Zustandsgleichung berechneten Werte mit einer geringen Unsicherheit behaftet.

Die Simulationsergebnisse für die beiden Zustandsgrößen erster Ordnung Temperatur und Dichte sind in Abb. 5.2 über der inversen Teilchenzahl für beide Definitionen der Entropie, vgl. Gl. (2.127) und Gl. (2.128), dargestellt. Die Unsicherheit der Temperatur beträgt im Gas- und überkritischen Gebiet max. 0,006% während sie im Flüssigkeitsgebiet auf 0,012% steigt. Die Unsicherheiten der Dichte sind mit 0,0036% bis 0,008% ebenfalls sehr gering. Die Ergebnisse für die Dichte stimmen sehr gut mit der ZGL überein und weichen im Gas- und überkritischen Gebiet nur um −0,001% bzw. 0,0076% von der ZGL ab. Die Abweichungen im Flüssigkeitsgebiet sind etwas größer und betragen 0,055%.

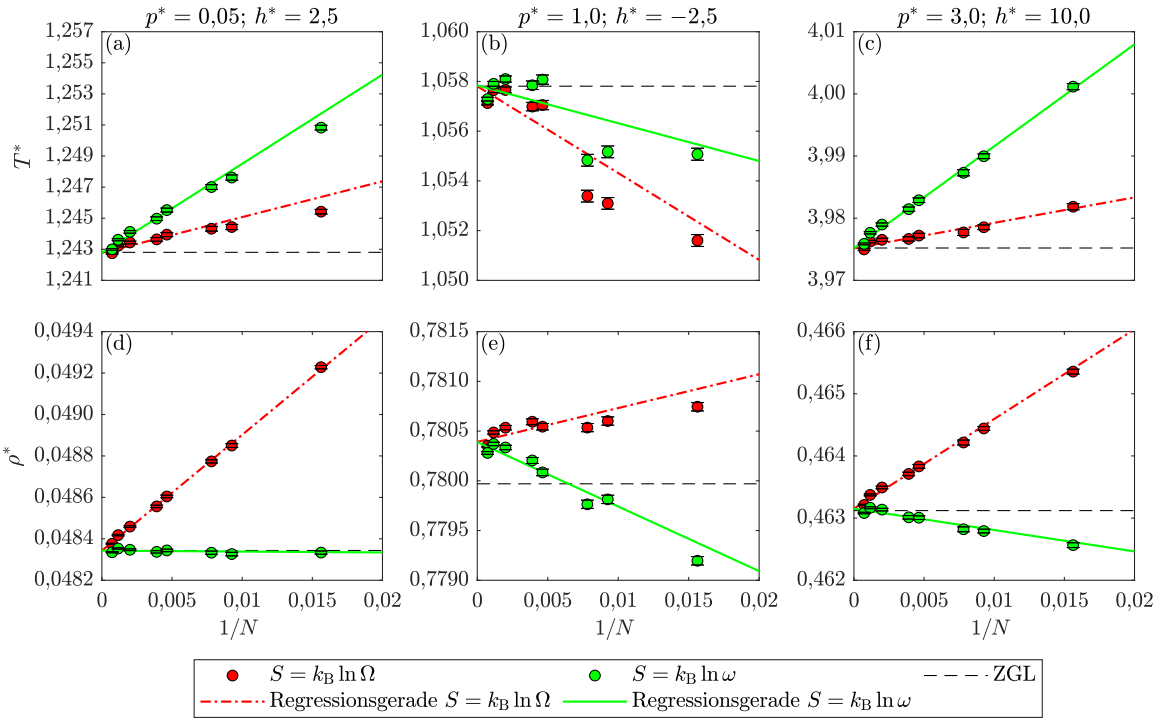


Abb. 5.2: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im NpH-Ensemble für beide Definitionen der Entropie als Funktion der inversen Teilchenzahl für das Lennard-Jones-Modellfluid und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Temperatur T^* und die Dichte ρ^*. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Die Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von der Teilchenzahl ist deutlich zu erkennen. Sie unterscheidet sich signifikant für die beiden Entropiedefinitionen. Die Teilchenzahlabhängigkeit der Temperatur ist für die Definition $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$ im Gas- und überkritischen Gebiet stärker ausgeprägt. Im Flüssigkeitsgebiet ist die Teilchenzahlabhängigkeit für $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$ größer. Bei der Dichte weisen die Werte für die Definition $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$ insbesondere im Gas- und überkritischen Gebiet eine größere Teilchenzahlabhängigkeit auf. Hier haben die Steigungen der Regressionsgeraden für die Zustandspunkte im Flüssigkeitsgebiet und im überkritischen Gebiet unterschiedliche Vorzeichen. In allen Fällen konvergieren beide Regressionsgeraden im Grenzwert des thermodynamischen Limits $N \to \infty$. Die extrapolierten Werte stimmen weit innerhalb ihrer Unsicherheiten überein. Somit wird numerisch gezeigt, dass, wie von Becker [20] und Münster [181] theoretisch argumentiert, die beiden Definitionen der Entropie im Grenzfall makroskopischer Systeme ineinander übergehen, vgl. Gl. (2.129), und äquivalent zueinander werden.

Die Simulationsergebnisse für weitere ausgewählte thermodynamische Zustandsgrößen sind in Abb. 5.3 als Funktion der inversen Teilchenzahl dargestellt. Die extrapolierten Werte im thermodynamischen Limit für alle elf berechneten Zustandsgrößen sind in den Tab. 5.3 und 5.4 für beide Definitionen der Entropie aufgeführt. Die spezifische isochore Wärmekapazität, der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Schallgeschwindigkeit weichen weniger als 0,25% von der Zustandsgleichung ab. Die spezifische isobare Wärmekapazität, der thermische Druckkoeffizient und die isotherme Kompressibilität zeigen mit 0,46% bis 0,54% für den Zustandspunkt im Gasgebiet und mit 0,7% bis 0,9% für den Zustandspunkt im Flüssigkeitsgebiet etwas höhere Abweichungen von der Zustandsgleichung. Für den überkritischen Zustandspunkt sind die Abweichungen mit weniger als 0,1% am geringsten. Die größten Abweichungen von der ZGL mit 1,5% zeigt der Joule−Thomson-Koeffizient im Flüssigkeitsgebiet.

Wie in Abb. 5.3 dargestellt, weisen die Zustandsgrößen, in die zweite Ableitungen der Entropie einfließen, größere Unsicherheiten als die Temperatur und die Dichte auf. Außerdem ist der Unterschied in der Teilchenzahlabhängigkeit zwischen beiden Definitionen der Entropie schwächer ausgeprägt. Auch für diese Zustandsgrößen konvergieren die Regressionsgeraden beider Entropiedefinitionen im thermodynamischen Limit. Dies unterstreicht sowohl die Äquivalenz der beiden Entropiedefinitionen als auch die Validität der in Abschnitt 2.5 systematisch hergeleiteten Ausdrücke .

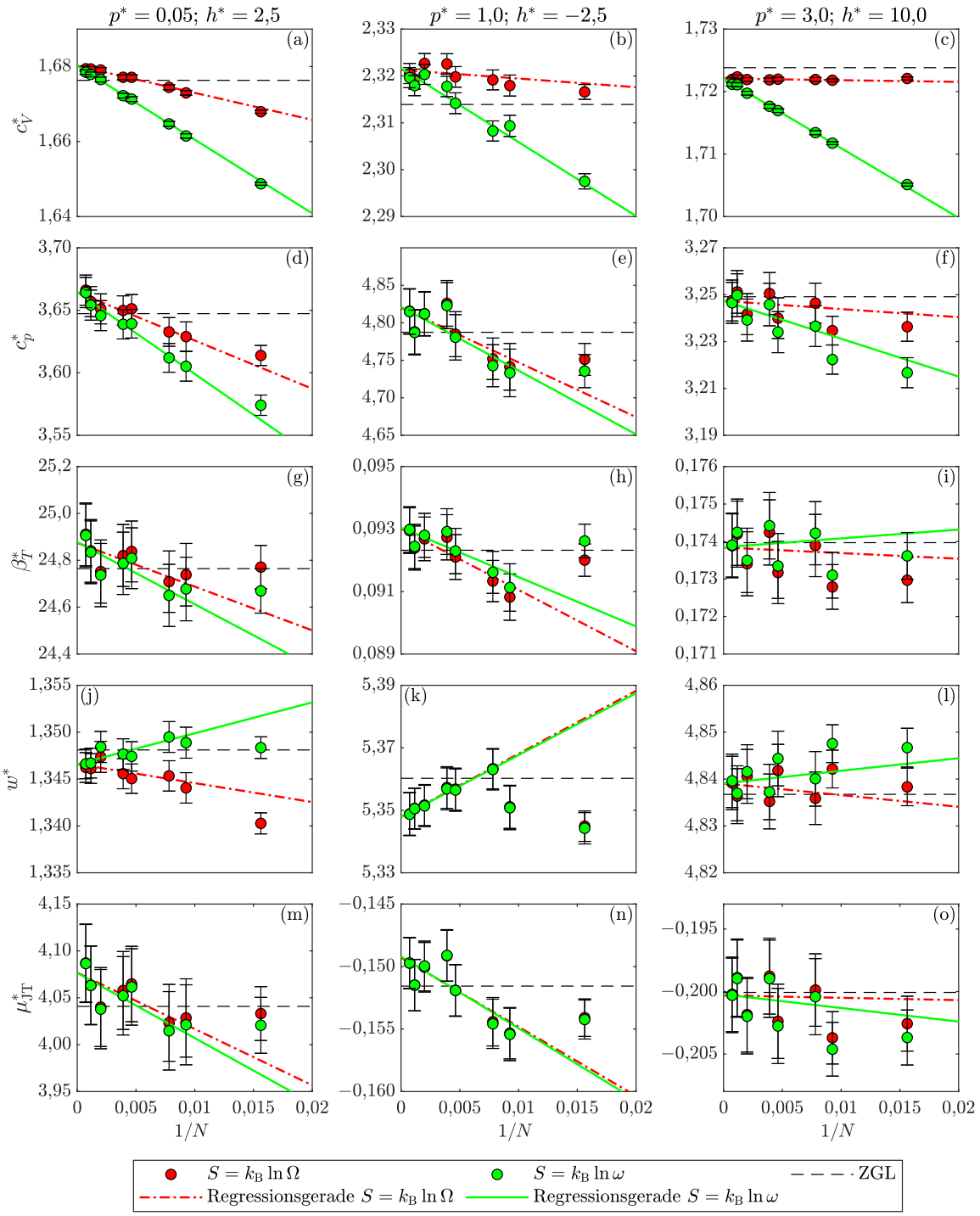


Abb. 5.3: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im NpH-Ensemble für beide Definitionen der Entropie als Funktion der inversen Teilchenzahl für das Lennard-Jones-Modellfluid und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für ausgewählte Zustandsgrößen. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Tab. 5.3: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im NpH-Ensemble unter Verwendung der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für elf thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 10^7 Zyklen. Die Simulationen für jeden Zustandspunkt wurden mit 64, 108, 128, 216, 256, 500, 864 und 1372 Teilchen durchgeführt. Die tabellierten Werte sind extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit $N \to \infty$. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit dem vorgegebenen Druck und dem extrapolierten Wert der Temperatur berechnet. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

$S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$p^* = 0{,}05$; $h^* = 2{,}5$		$p^* = 1{,}0$; $h^* = -2{,}5$		$p^* = 3{,}0$; $h^* = 10{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
T^*	1,242 767(49)	1,242 767	1,057 81(7)	1,057 81	3,975 16(14)	3,975 16
ρ^*	0,048 342 4(23)	0,048 346 2	0,780 391(13)	0,779 970	0,463 152(11)	0,463 124
E^*/N	1,465 72(5)	1,465 91	−3,781 416(21)	−3,777 798	3,522 65(16)	3,521 55
C_V^*/N	1,680 18(45)	1,676 36	2,3213(15)	2,3139	1,722 09(21)	1,723 82
C_p^*/N	3,664(8)	3,648	4,820(21)	4,787	3,247(6)	3,249
γ_V^*	0,055 701(13)	0,055 645	4,450(7)	4,445	1,011 01(48)	1,010 68
α_p^*	1,386(5)	1,378	0,4139(27)	0,4103	0,1758(7)	0,1758
β_T^*	24,88(9)	24,77	0,093 01(49)	0,092 32	0,1739(6)	0,1740
β_S^*	11,407(19)	11,382	0,044 80(8)	0,044 62	0,092 20(15)	0,092 30
w^*	1,3466(11)	1,3481	5,3480(46)	5,3602	4,8391(40)	4,8367
μ_JT^*	4,076(29)	4,041	−0,1493(14)	−0,1516	−0,2003(21)	−0,2001

Tab. 5.4: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im NpH-Ensemble unter Verwendung der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für elf thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 10^7 Zyklen. Die Simulationen für jeden Zustandspunkt wurden mit 64, 108, 128, 216, 256, 500, 864 und 1372 Teilchen durchgeführt. Die tabellierten Werte sind extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit $N \to \infty$. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit dem vorgegebenen Druck und dem extrapolierten Wert der Temperatur berechnet. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

$S = k_\mathrm{B} \ln \omega$	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$p^* = 0{,}05$; $h^* = 2{,}5$		$p^* = 1{,}0$; $h^* = -2{,}5$		$p^* = 3{,}0$; $h^* = 10{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
T^*	1,242 763(49)	1,242 763	1,057 84(7)	1,057 84	3,975 16(14)	3,975 16
ρ^*	0,048 343 0(23)	0,048 346 5	0,780 390(13)	0,779 960	0,463 152(11)	0,463 124
E^*/N	1,465 72(5)	1,465 90	−3,781 423(21)	−3,777 664	3,522 65(15)	3,521 55
C_V^*/N	1,680 17(45)	1,676 36	2,3216(15)	2,3139	1,722 09(21)	1,723 82
C_p^*/N	3,664(8)	3,648	4,822(21)	4,787	3,247(6)	3,249
γ_V^*	0,055 700(31)	0,055 645	4,451(7)	4,444	1,011 01(48)	1,010 68
α_p^*	1,386(5)	1,378	0,4141(27)	0,4103	0,1758(7)	0,1758
β_T^*	24,88(9)	24,77	0,0930(5)	0,0923	0,1739(6)	0,1740
β_S^*	11,407(19)	11,382	0,044 80(8)	0,044 62	0,092 20(15)	0,092 30
w^*	1,3467(23)	1,3481	5,3479(46)	5,3602	4,8391(40)	4,8367
μ_JT^*	4,077(29)	4,041	−0,1492(14)	−0,1516	−0,2003(21)	−0,2001

5.4 Die großadiabaten Ensembles

Für die Monte-Carlo-Simulationen im μVL-Ensemble wurden die drei Zustandspunkte ($\mu^* = -7{,}65$; $V^* = 60.000$; $l^* = 9{,}0$) im Gasgebiet, ($\mu^* = -5{,}3$; $V^* = 3750$; $l^* = 1{,}25$) im Flüssigkeitsgebiet und ($\mu^* = -12{,}0$; $V^* = 5000$; $l^* = 13{,}0$) im überkritischen Gebiet unter Vorgabe des gesamten chemischen Potentials μ^* und der spezifischen Hill-Funktion $l^* = L^*/N_{\mathrm{Start}}$ gewählt. Die Simulationen wurden, wie im großkanonischen Ensemble, mit großen Systemen mit einer Startteilchenzahl von $N_{\mathrm{Start}} = 2916$ durchgeführt, da eine Extrapolation als Funktion der inversen Teilchenzahl wegen der fluktuierenden Teilchenzahl nicht praktikabel ist. Die Simulationsergebnisse sind in den Tab. 5.5 und 5.6 für beide Definitionen der Entropie aufgeführt. Zum Vergleich sind mit der Zustandsgleichung berechnete Werte angegeben, die mit den simulierten Werten der Dichte und der Temperatur ausgewertet wurden. Die Unsicherheit der Temperatur beträgt 0,007% im Gasgebiet, 0,026% im Flüssigkeitsgebiet und 0,033% am überkritischen Zustandspunkt. Die Dichte weist Unsicherheiten von 0,004%, 0,017% bzw. 0,018% auf. Daher weisen die Werte, die mit der ZGL berechnet wurden, ebenfalls eine geringe Unsicherheit auf.

Der Druck stimmt für beide Definitionen der Entropie innerhalb von 0,0084% im Gasgebiet und −0,029% im überkritischen Gebiet mit der Zustandsgleichung überein. Die Abweichung im Flüssigkeitsgebiet ist mit 0,70% wesentlich größer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Unsicherheit der ZGL im Flüssigkeitsgebiet aufgrund der steiler verlaufenden Zustandsfläche größer als im Gas und überkritischen Gebiet ist.

Da die Hill-Funktion vorgegeben wird, können in diesem Ensemble sowohl die Energie als auch die Enthalpie bestimmt werden, die innerhalb von −0,016% bzw. 0,0001% im Gasgebiet mit der Zustandsgleichung übereinstimmen. Die Abweichungen nehmen mit 0,16% bzw. 0,013% im überkritischen Gebiet zu und sind für den Zustandspunkt im Flüssigkeitsgebiet mit −0,03% bzw. 0,32% am größten. Die spezifische isochore Wärmekapazität, der thermische Druckkoeffizient und die Schallgeschwindigkeit stimmen ebenfalls gut mit der ZGL überein. Die Abweichungen liegen innerhalb von 0,04% bis 0,39% für alle drei simulierten Zustandspunkte. Die Abweichungen der spezifischen isobaren Wärmekapazität, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der isothermen Kompressibilität reichen von 0,26% bis 0,36% im Gasgebiet bis zu 0,78% bis 1,05% im Flüssigkeitsgebiet. Die simulierten Werte für den Joule−Thomson-Koeffizienten stimmen für alle drei Zustandspunkte innerhalb von 0,45% mit der Zustandsgleichung überein.

Im μpR-Ensemble wurden Monte-Carlo-Simulationen für die drei Zustandspunkte ($\mu^* = -7{,}65$; $p^* = 0{,}05$; $r^* = 10{,}0$) im Gasgebiet, ($\mu^* = -5{,}3$; $p^* = 1{,}0$; $r^* = 2{,}5$) im Flüssigkeitsgebiet und ($\mu^* = -12{,}0$; $p^* = 3{,}0$; $r^* = 18{,}5$) im überkritischen Gebiet mit der spezifischen Ray-Funktion $r^* = R^*/N_{\mathrm{Start}}$ als unabhängiger Variable durchgeführt. Auch für dieses En-

semble wird für jeden Zustandspunkt nur eine Simulation mit einer Teilchenzahl durchgeführt. Die initiale Teilchenzahl wurde mit $N_{\mathrm{start}} = 2916$ so gewählt, dass sich ein großes Volumen und ein hoher Wert für den Cutoff-Radius einstellen. Hierbei wird angemerkt, dass die Systemgröße im μpR-Ensemble bei Vorgabe der spezifischen Ray-Funktion r allein durch die Startteilchenzahl festgelegt wird. Die Werte der Zustandsgleichung werden mit dem vorgegebenen Druck und der simulierten Temperatur berechnet.

Die Simulationsergebnisse sind zusammen mit Werten, die mit der ZGL berechnet wurden, in den Tab. 5.7 und 5.8 für beide Definitionen der Entropie zusammengestellt. Erneut zeigen Temperatur und Dichte als Zustandsgrößen erster Ordnung die geringsten Unsicherheiten von allen berechneten thermodynamischen Eigenschaften. Die Unsicherheiten der Dichte sind jedoch um eine Größenordnung höher als in den anderen Ensembles. Dies kann damit erklärt werden, dass im Sonderfall des groß-isobar-adiabaten Ensembles die Dichte $\langle \rho \rangle = \langle N \rangle \,/\, \langle V \rangle$ nicht nur von einer, sondern zwei fluktuierenden Größen abhängt. Die Ergebnisse für die Dichte stimmen mit der Zustandsgleichung innerhalb von 0,05% überein. Beide Definitionen für die Entropie liefern im Rahmen der Unsicherheiten übereinstimmende Ergebnisse. Die Ergebnisse für die Energie und die Enthalpie stimmen innerhalb von 0,07% bzw. 0,23% für alle drei Zustandspunkte überein.

Die thermodynamischen Zustandsgrößen zweiter Ordnung zeigen sowohl größere Unsicherheiten als auch höhere Abweichungen von der Zustandsgleichung. Insgesamt stimmen sie innerhalb von 1,0% mit der Zustandsgleichung überein. Eine Ausnahme stellt der Joule−Thomson-Koeffizient dar, der bis zu 1,3% im Flüssigkeitsgebiet von der Zustandsgleichung abweicht.

Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse, dass bei Vorgabe des chemischen Potentials unter Beachtung der Korrespondenz zwischen statistischer und makroskopischer Thermodynamik zur Festlegung des Standardzustandes für das chemische Potential, vgl. Anhang D, Monte-Carlo-Simulationen im μVL- und μpR-Ensemble erfolgreich durchgeführt werden können und die in Abschnitt 2.6 systematisch hergeleiteten Gleichungen richtige Ergebnisse für die thermodynamischen Zustandsgrößen liefern. Außerdem bestätigen diese Ergebnisse die bereits für das NpH-Ensemble gezeigte Äquivalenz der beiden Entropiedefinitionen im thermodynamischen Limit.

Tab. 5.5: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im μVL-Ensemble unter Verwendung der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für 14 thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 2×10^7 Zyklen. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit den berechneten Wert der Temperatur und Dichte ermittelt. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

$S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$\mu^* = -7{,}65$; $V^* = 60.000$; $l^* = 9{,}0$		$\mu^* = -5{,}3$; $V^* = 3750$; $l^* = 1{,}25$		$\mu^* = -12{,}0$; $V^* = 5000$; $l^* = 13{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
N	2906,43(6)		3007,1(5)		2820,0(5)	
T^*	1,192 36(9)	1,192 36	0,981 85(26)	0,981 85	3,0749(10)	3,0749
ρ^*	0,048 440 5(20)	0,048 440 5	0,801 90(14)	0,801 90	0,563 99(10)	0,563 99
p^*	0,047 261(9)	0,047 256	0,9702(34)	0,9635	3,190 70(25)	3,191 62
E^*/N	1,379 74(36)	1,379 96	−4,087 86(21)	−4,089 11	1,4431(24)	1,4408
H^*/N	2,3555(6)	2,3555	−2,8783(39)	−2,8876	7,1007(38)	7,0998
C_V^*/N	1,7072(17)	1,7032	2,3992(20)	2,3899	1,822 06(39)	1,824 10
C_p^*/N	3,807(9)	3,793	4,863(26)	4,822	3,490(8)	3,488
γ_V^*	0,056 266(47)	0,056 211	4,935(10)	4,922	1,5473(14)	1,5455
α_p^*	1,516(6)	1,511	0,4078(32)	0,4035	0,1977(7)	0,1975
β_T^*	26,95(10)	26,87	0,082 62(48)	0,081 98	0,127 77(38)	0,127 78
β_S^*	12,083(21)	12,067	0,040 76(6)	0,040 63	0,066 71(6)	0,066 82
w^*	1,3071(11)	1,3080	5,5312(40)	5,5398	5,1554(23)	5,1511
μ_JT^*	4,380(27)	4,360	−0,1538(15)	−0,1562	−0,1992(16)	−0,1997

Tab. 5.6: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im μVL-Ensemble unter Verwendung der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für 14 thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 2×10^7 Zyklen. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit den berechneten Wert der Temperatur und Dichte ermittelt. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

$S = k_\mathrm{B} \ln \omega$	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$\mu^* = -7{,}65$; $V^* = 60.000$; $l^* = 9{,}0$		$\mu^* = -5{,}3$; $V^* = 3750$; $l^* = 1{,}25$		$\mu^* = -12{,}0$; $V^* = 5000$; $l^* = 13{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
N	2906,58(12)		3007,1(5)		2820,1(5)	
T^*	1,192 34(18)	1,192 34	0,981 95(26)	0,981 95	3,0752(10)	3,0752
ρ^*	0,048 443 0(19)	0,048 443 0	0,801 88(14)	0,801 88	0,564 02(10)	0,564 02
p^*	0,047 261(9)	0,047 257	0,9704(34)	0,9637	3,191 56(25)	3,192 48
E^*/N	1,379 74(36)	1,379 92	−4,087 86(21)	−4,088 75	1,4431(24)	1,4412
H^*/N	2,3554(6)	2,3554	−2,8783(39)	−2,8870	7,1007(38)	7,1015
C_V^*/N	1,7068(17)	1,7032	2,3988(20)	2,3898	1,821 72(39)	1,824 12
C_p^*/N	3,807(9)	3,794	4,863(26)	4,822	3,489(8)	3,488
γ_V^*	0,056 270(47)	0,056 214	4,935(10)	4,922	1,5474(14)	1,5456
α_p^*	1,516(6)	1,511	0,4077(32)	0,4035	0,1976(7)	0,1974
β_T^*	26,95(10)	26,87	0,082 62(48)	0,081 99	0,127 73(38)	0,127 74
β_S^*	12,082(21)	12,066	0,040 76(6)	0,040 64	0,066 69(6)	0,066 81
w^*	1,3071(14)	1,3080	5,5314(39)	5,5398	5,1562(17)	5,1516
μ_JT^*	4,381(27)	4,361	−0,1538(15)	−0,1562	−0,1993(16)	−0,1997

Tab. 5.7: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im μpR-Ensemble unter Verwendung der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für 13 thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 2×10^7 Zyklen. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit dem vorgegebenen Druck und dem berechneten Wert der Temperatur ermittelt. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

$S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$\mu^* = -7{,}65$; $p^* = 0{,}05$; $r^* = 10{,}0$		$\mu^* = -5{,}3$; $p^* = 1{,}0$; $r^* = 2{,}5$		$\mu^* = -12{,}0$; $p^* = 3{,}0$; $r^* = 18{,}5$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
N	2922,41(21)		2996,2(12)		2870,9(6)	
T^*	1,197 36(17)	1,197 36	0,979 75(21)	0,979 75	3,0245(12)	3,0245
ρ^*	0,051 706(15)	0,051 673	0,8046(6)	0,804 95	0,555 75(13)	0,555 45
E^*/N	1,360 71(47)	1,361 33	−4,1095(9)	−4,1124	1,3925(28)	1,3915
H^*/N	2,3283(7)	2,3290	−2,8667(10)	−2,8701	6,7910(41)	6,7928
C_V^*/N	1,7198(19)	1,7163	2,4056(19)	2,3985	1,815 71(37)	1,817 43
C_p^*/N	3,929(13)	3,907	4,841(22)	4,808	3,522(8)	3,513
γ_V^*	0,060 58(7)	0,060 48	4,981(9)	4,978	1,5052(13)	1,5026
α_p^*	1,574(8)	1,563	0,4016(28)	0,3977	0,2083(9)	0,2072
β_T^*	25,98(13)	25,85	0,080 64(44)	0,079 89	0,1384(6)	0,1379
β_S^*	11,371(25)	11,354	0,040 07(7)	0,039 85	0,071 34(13)	0,071 34
w^*	1,3045(15)	1,3056	5,5694(48)	5,5835	5,0221(45)	5,0234
μ_JT^*	4,356(35)	4,318	−0,1557(14)	−0,1577	−0,1890(10)	−0,1914

Tab. 5.8: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im μpR-Ensemble unter Verwendung der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für 13 thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 2×10^7 Zyklen. Die Werte der Zustandsgleichung wurden mit dem vorgegebenen Druck und dem berechneten Wert der Temperatur ermittelt. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

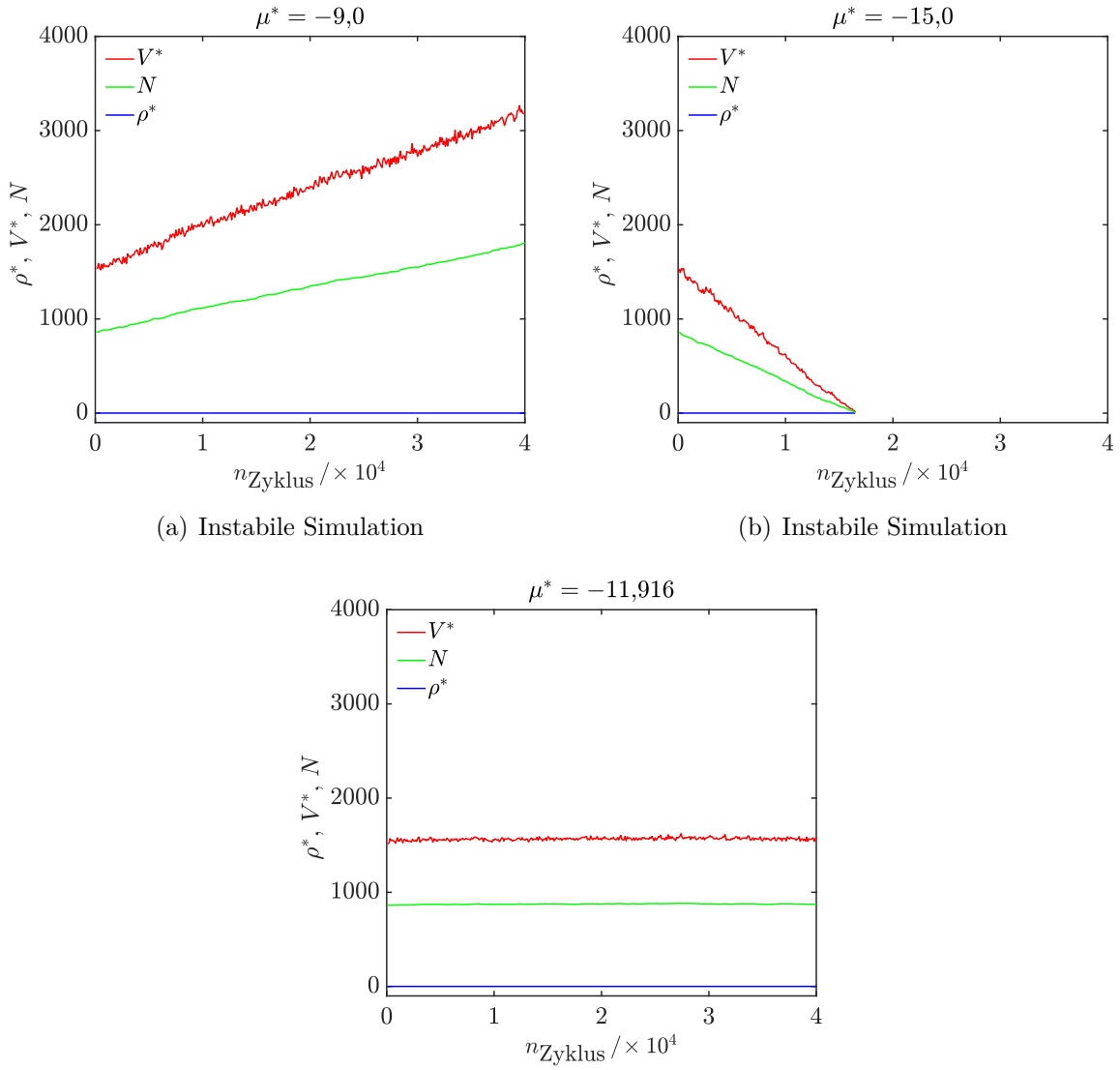
$S = k_\mathrm{B} \ln \omega$	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$\mu^* = -7{,}65$; $p^* = 0{,}05$; $r^* = 10{,}0$		$\mu^* = -5{,}3$; $p^* = 1{,}0$; $r^* = 2{,}5$		$\mu^* = -12{,}0$; $p^* = 3{,}0$; $r^* = 18{,}5$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
N	2922,55(22)		2996,3(12)		2871,1(6)	
T^*	1,197 34(17)	1,197 34	0,979 80(21)	0,979 80	3,0245(12)	3,0245
ρ^*	0,051 681(15)	0,051 674	0,8046(6)	0,804 93	0,555 73(13)	0,555 46
E^*/N	1,360 71(47)	1,361 30	−4,1095(9)	−4,1122	1,3925(28)	1,3914
H^*/N	2,3283(7)	2,3289	−2,8667(10)	−2,8699	6,7910(41)	6,7924
C_V^*/N	1,7194(19)	1,7163	2,4053(19)	2,3985	1,815 36(37)	1,817 43
C_p^*/N	3,929(13)	3,907	4,841(22)	4,808	3,522(8)	3,513
γ_V^*	0,060 59(7)	0,060 48	4,980(9)	4,978	1,5052(13)	1,5026
α_p^*	1,574(8)	1,563	0,4017(28)	0,3977	0,2083(10)	0,2072
β_T^*	25,98(13)	25,85	0,080 65(44)	0,079 89	0,1384(6)	0,1379
β_S^*	11,370(25)	11,354	0,040 07(7)	0,039 85	0,071 34(13)	0,071 34
w^*	1,3045(15)	1,3056	5,5693(49)	5,5834	5,0223(45)	5,0234
μ_JT^*	4,357(35)	4,318	−0,1557(14)	−0,1577	−0,1890(18)	−0,1914

5.5 Das generalisierte Ensemble

Vor der Durchführung von Simulationen zur Validierung der in Abschnitt 2.7 hergeleiteten Gleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen wurde untersucht, wie stabil Simulationen bei der Vorgabe von μ, p und T verlaufen. Dafür wurde der Zustandspunkt ($p^* = 3{,}0$; $T^* = 3{,}0$) im überkritischen Gebiet gewählt. Mit der Zustandsgleichung von Thol *et al.* wurde unter Festlegung des Standardzustandes für das chemische Potential gemäß Anhang D ein Wert von $\mu^* = -11{,}916$ berechnet. Es wurden Simulationen mit diesem Wert sowie einem größeren Wert ($\mu^* = -9{,}0$) und einem kleineren Wert ($\mu^* = -15{,}0$) für das chemische Potential durchgeführt. Alle Simulationen wurden mit 864 Teilchen und der Dichte $\rho^* = 0{,}558$ gestartet. Die Verläufe für die Teilchenzahl, das Volumen und die Dichte sind in Abb. 5.4 für diese drei Fälle über der Zyklenzahl aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Simulation für den mit der Zustandsgleichung berechneten Wert stabil durchgeführt wird. Teilchenzahl, Volumen und Dichte fluktuieren jeweils konstant um einen Mittelwert. Dies ist für die beiden anderen Simulationen nicht der Fall. Durch den Wert für das chemische Potential wird die Boltzmann-Verteilung und damit das Akzeptanzkriterium für das Einfügen und Entfernen eines Teilchens beeinflusst. Ist der Wert zu groß, werden Einfügeversuche sehr häufig und Versuche, ein Teilchen zu entfernen, selten akzeptiert. Ist der Wert für das chemische Potential zu klein, ist das Verhalten umgekehrt.

Weil das chemische Potential das Akzeptanzkriterium für eine Volumenveränderung nicht beeinflusst, wird bei steigender oder wachsender Teilchenzahl das Volumen der Simulationsbox entsprechend angepasst, sodass sich trotz Änderung der extensiven Zustandsgrößen N und V die Dichte des Systems im Rahmen der statistischen Schwankungen nicht ändert. Die Simulation für $\mu^* = -9{,}0$, vgl. Abb. 5.4 (a), wurde bis 2×10^5 Zyklen durchgeführt. Anschließend wurden thermodynamische Eigenschaften mit den in Abschnitt 2.7 hergeleiteten Gleichungen berechnet. Diese zeigen trotz der in Bezug auf die Systemgröße instabilen Simulation eine hohe Übereinstimmung mit den Werten der Zustandsgleichung von Thol *et al.* Die Unsicherheiten sind dagegen wegen des stetigen Wachstums von N und V sehr groß. Der Wert $\mu^* = -15{,}0$ für das chemische Potential ist zu gering und die Systemgröße schrumpft kontinuierlich, vgl. Abb. 5.4 (b). Bei ca. $1{,}6 \times 10^4$ Zyklen sinken die Teilchenzahl und das Volumen auf null und die Simulation ist beendet.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wahl von μ, p und T entscheidend ist, um Simulationen in Bezug auf die Systemgröße stabil durchzuführen. Ist der Wert für μ zu gering, schrumpft das System. Wird er zu groß gewählt, können Simulationen von theoretisch beliebig großer Zyklenzahlen durchgeführt werden. Die Teilchenzahl und damit der Rechenaufwand steigen aber dauerhaft an. Durch eine konsistente Vorgabe der drei intensiven Zustandsgrößen wird die Markov-Kette der Simulation jedoch wie auf einer Nadelspitze im Phasenraum balanciert. N und V fluktuieren stabil um einen konstanten Mittelwert.



(a) Instabile Simulation

(b) Instabile Simulation

(c) Stabile Simulation

Abb. 5.4: Verläufe von V^*, N und ρ^* für das Lennard-Jones-Modellfluid über der Zyklenzahl für unterschiedliche Werte des vorgegebenen chemischen Potentials im μpT-Ensemble für den Zustandspunkt ($p^* = 3{,}0; T^* = 3{,}0$).

Für die Simulationen wurden die Zustandspunkte ($\mu^* = -7{,}6583$; $p^* = 0{,}05$; $T^* = 1{,}2$) im Gasgebiet, ($\mu^* = -5{,}3038$; $p^* = 1{,}0$; $T^* = 1{,}0$) im Flüssigkeitsgebiet und ($\mu^* = -11{,}916$; $p^* = 3{,}0$; $T^* = 3{,}0$) im überkritischen Gebiet ausgewählt. Die Startteilchenzahl wurde in allen Fällen zu $N_{\text{Start}} = 2916$ gewählt. Ist die Startteilchenzahl zu klein, ist der relative Einfluss der absoluten Teilchenzahländerung groß und kann je nach Simulationsverlauf während der Gleichgewichtseinstellung dafür sorgen, dass die Teilchenzahl zu gering wird und auf null fällt. Die Simulationsergebnisse sind in Tab. 5.9 zusammen mit den mit der Zustandsgleichung von Thol *et al.* berechneten Werten aufgeführt.

Die Dichte stimmt innerhalb von 0,12% im Gas- und Flüssigkeitsgebiet und innerhalb von 0,07% im überkritischen Gebiet mit der ZGL überein. Die Unsicherheit ist mit 0,01% im Gasgebiet und 0,025% im Flüssigkeits- und überkritischen Gebiet größer als in den geschlossenen Ensembles und auf einem vergleichbaren Niveau mit den Ergebnissen der Simulationen im μpR-Ensemble. Die Abweichungen der Werte der spezifischen inneren Energie und Enthalpie von der ZGL liegen zwischen 0,03% im Gasgebiet und 0,22% im Flüssigkeitsgebiet.

Die Simulationsergebnisse der spezifischen isochoren Wärmekapazität, des thermischen Druckkoeffizienten, der isentropen Kompressibilität und der Schallgeschwindigkeit stimmen auch in diesem Ensemble gut mit der ZGL überein. Die Abweichungen liegen innerhalb von 0,06% bis 0,39% für alle drei simulierten Zustandspunkte. Die Werte der spezifischen isobaren Wärmekapazität und der isothermen Kompressibilität zeigen für den Zustandspunkt im überkritischen Gebiet mit Abweichungen von 0,08% bzw. 0,006% eine sehr gute Übereinstimmung mit der ZGL. Im Flüssigkeitsgebiet liegen die Abweichungen der Simulationsergebnisse von der ZGL zwischen 0,4% und 0,8%. Die Abweichungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der ZGL nehmen von 0,9% im Gasgebiet über 0,52% im Flüssigkeitsgebiet auf 0,17% im überkritischen Gebiet ab. Die Verknüpfung von α_p mit dem Joule−Thomson-Koeffizienten wird durch die Abweichungen von μ_{JT} deutlich. Diese nehmen ebenfalls von 1,2% im Gasgebiet über 0,85% im Flüssigkeitsgebiet auf 0,42% im überkritischen Gebiet ab und weisen erneut die größten Abweichungen aller berechneter thermodynamischer Zustandsgrößen von der ZGL auf. Insgesamt liegt die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit der ZGL in derselben Größenordnung wie die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse für das μVL- und das μpR-Ensemble.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei konsistenter Vorgabe von μ, p und T unter Beachtung der Korrespondenz zwischen statistischer Mechanik und makroskopischer Thermodynamik zur Festlegung des Standardzustandes für das chemische Potential, vgl. Anhang D, und bei einer ausreichend großen Startteilchenzahl stabil Simulationen additiver Systeme ($Z = 0$) mit kurz- und langreichweitigen Wechselwirkungen in einer einzigen Simulationsbox im μpT-Ensemble durchführen lassen und mit den hier hergeleiteten Gleichungen thermodynamische Zustandsgrößen richtig berechnet werden können. Die Einschränkung bzw. Voraussetzung dabei ist, dass das zum Zustandspunkt gehörende chemische Potential *a priori* durch experimentelle Daten oder Auswertung einer genauen Zustandsgleichung bekannt sein muss.

Tab. 5.9: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen im μpT-Ensemble, erweiterte Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) und mit der Zustandsgleichung (ZGL) von Thol *et al.* [254] berechnete Werte für elf thermodynamische Zustandsgrößen an drei Zustandspunkten des Lennard-Jones-Modellfluids. Jede Simulation umfasste 2×10^7 Zyklen. Die Zahlen in Klammern geben die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) an.

	Gas		Flüssigkeit		Überkritisches Fluid	
	$\mu^* = -7{,}6583$; $p^* = 0{,}05$; $T^* = 1{,}2$		$\mu^* = -5{,}3038$; $p^* = 1{,}0$; $T^* = 1{,}0$		$\mu^* = -11{,}916$; $p^* = 3{,}0$; $T^* = 3{,}0$	
Zustandsgröße	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL	Simulation	ZGL
N	3205,7(42)		2906,5(35)		3211,0(43)	
ρ^*	0,051 520(6)	0,051 461	0,799 325(21)	0,798 469	0,558 681(14)	0,558 291
E^*/N	1,367 220(36)	1,367 648	−4,030 03(18)	−4,025 22	1,333 40(5)	1,332 66
H^*/N	2,338 20(13)	2,339 26	−2,778 95(21)	−2,772 82	6,703 57(22)	6,706 21
C_V^*/N	1,7189(17)	1,7136	2,3817(13)	2,3755	1,818 73(29)	1,820 73
C_p^*/N	3,915(9)	3,889	4,821(14)	4,802	3,5232(52)	3,5205
γ_V^*	0,060 25(6)	0,060 17	4,839(6)	4,833	1,5233(7)	1,5207
α_p^*	1,565(6)	1,551	0,4029(18)	0,4008	0,2084(6)	0,2080
β_T^*	25,97(9)	25,77	0,083 26(29)	0,082 93	0,136 79(34)	0,136 79
β_S^*	11,399(20)	11,355	0,041 13(5)	0,041 07	0,070 61(8)	0,070 74
w^*	1,3052(12)	1,3082	5,5151(34)	5,5251	5,0349(29)	5,0319
μ_{JT}^*	4,352(24)	4,300	−0,1550(9)	−0,1563	−0,1905(11)	−0,1913

6 Simulationsergebnisse für Edelgase und molekulare Fluide

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ausdrücke zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften in den verschiedenen Ensembles zusammen mit der entwickelten Monte-Carlo-Simulationsmethodik validiert wurden, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Simulationen für die Edelgase Krypton und Argon sowie die molekularen Fluide Stickstoff und Kohlendioxid unter Verwendung der in Kapitel 3 beschriebenen Paar- und nichtadditiven Dreikörperpotentiale sowie Korrekturen für Quanteneffekte und große Reichweiten vorgestellt und diskutiert.

Für die Durchführung der Simulationen wurde das isotherm-isobare (NpT) Ensemble gewählt, da dieses durch die Vorgabe der drei unabhängigen Variablen T, p und N entscheidende Vorteile kombiniert. Die vorgegebene Temperatur ermöglicht es, die Zustandspunkte präziser zu simulieren als es bei den adiabaten Ensembles durch eine vorgegebene Energie-Funktion möglich ist. Dadurch lassen sich Simulationen entlang von Isothermen durchführen und die Simulationsergebnisse können gut mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen werden. Zusätzlich kann die temperaturabhängige Korrektur für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs direkt verwendet werden. Simulationen bei konstantem Druck haben gegenüber Simulationen in einem isochoren Ensemble den Vorteil, dass keine Volumenableitungen der Potentialfunktionen gebildet und in der Simulation fortlaufend numerisch aufwendig berechnet werden müssen. Diese Zeitersparnis ist bereits bei Simulationen mit reinen Paarpotentialen erheblich und nimmt noch einmal deutlich zu, wenn darüber hinaus nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen berücksichtigt werden, da sie einen funktional komplexeren Aufbau haben. Außerdem müssen wegen der Abhängigkeit von drei Paarabständen drei partielle erste Ableitungen gebildet werden. Für die zweiten Volumenableitungen sind weitere sechs partielle Ableitungen erforderlich. Die Simulationen bei diskreten Teilchenzahlen ermöglichen die Extrapolation der berechneten Zustandsgrößen ins thermodynamische Limit. Dadurch gelingt es, Finite-Size-Effekte nahezu zu eliminieren.

Mit den Simulationen soll herausgearbeitet werden, welchen Beitrag nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte zu den Zustandsgrößen liefern und ob mit den *ab initio*-Potentialen Simulationsdaten generiert werden können, die im Rahmen ihrer Unsicherheit mit den genauesten experimentellen Daten für die vier Fluide übereinstimmen.

6.1 Ergebnisse für Krypton

Die Simulationen für Krypton wurden für je sieben Drücke zwischen 10 MPa und 100 MPa entlang der Isothermen 200 K im Flüssigkeitsgebiet und 420 K im überkritischen Gebiet mit 64, 108, 128, 216, 256 und 500 Teilchen für drei unterschiedliche Modelle über jeweils 10^7 Zyklen durchgeführt. Im ersten Modell 2B wird nur das reine Paarpotential verwendet. Im Modell 2B+3B kommen die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen hinzu. Das dritte Modell 2B+FH+3B berücksichtigt darüber hinaus noch die Korrekturen für Quanteneffekte zweiter Ordnung von Feynman und Hibbs für das Paarpotential. Die Isothermen wurden ausgewählt, da bei diesen Temperaturen sehr genaue Messwerte der Schallgeschwindigkeit von El Hawary *et al.* [64] (obere und untere Grenze des Messbereichs) vorliegen, mit denen die Simulationsergebnisse verglichen werden können.

Für jeden simulierten Zustandspunkt wurde für jedes Modell die Extrapolation ins thermodynamische Limit durchgeführt. In Anhang G sind für jede thermodynamische Eigenschaft und jeden Zustandspunkt Abbildungen zusammengestellt, in denen die Zustandsgrößen als Funktion der inversen Teilchenzahl dargestellt sind. In allen Fällen wird die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit der Zustandsgleichung und Virialzustandsgleichung durch die Extrapolation verbessert. Im Flüssigkeitsgebiet streuen die Daten, wie in Abschnitt 4.3 erläutert, stärker als im überkritischen Gebiet. Dieses Verhalten ist auf den mit der hohen Dichte einhergehenden kleinen Cutoff-Radius und der noch nicht auf eins abgeklungenen radialen Paarverteilungsfunktion zurückzuführen und tritt unabhängig vom verwendeten Modell auf. Die Regressionsgeraden verlaufen für alle drei Modelle wegen des sehr geringen Einflusses der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte jenseits des Cutoff-Radius nahezu parallel. Die Abbildungen zeigen darüber hinaus, dass die Unsicherheiten der Zustandsgrößen zweiter Ordnung größer als die der Dichte und der spezifischen Enthalpie sind. Die extrapolierten Werte sind im Anhang H in Tab. H.1, H.2 und H.3 aufgeführt. Die prozentualen Abweichungen der extrapolierten Werte der Dichte, der isochoren Wärmekapazität, der isothermen Kompressibilität und der Schallgeschwindigkeit von der Zustandsgleichung von Lemmon und Span (LSZGL) [137] sind in den Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt. Die Abweichungen der anderen thermodynamischen Eigenschaften sind in Anhang I in den Abb. I.1 und I.2 dargestellt.

Die Abb. 6.1 und I.1 zeigen, dass die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen einen sehr großen Beitrag zur Dichte bei niedrigen Drücken im Flüssigkeitsgebiet liefern. Dort tragen sie bis zu 14% zur Dichte und bis zu 24% zur Schallgeschwindigkeit bei. Für die isotherme Kompressibilität ist der Effekt mit über 50% am stärksten ausgeprägt. Bei höheren Drücken nimmt der Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen ab, bleibt aber dennoch bei $p = 100$ MPa mit 4,8% für die Dichte, 5,8% für die Schallgeschwin-

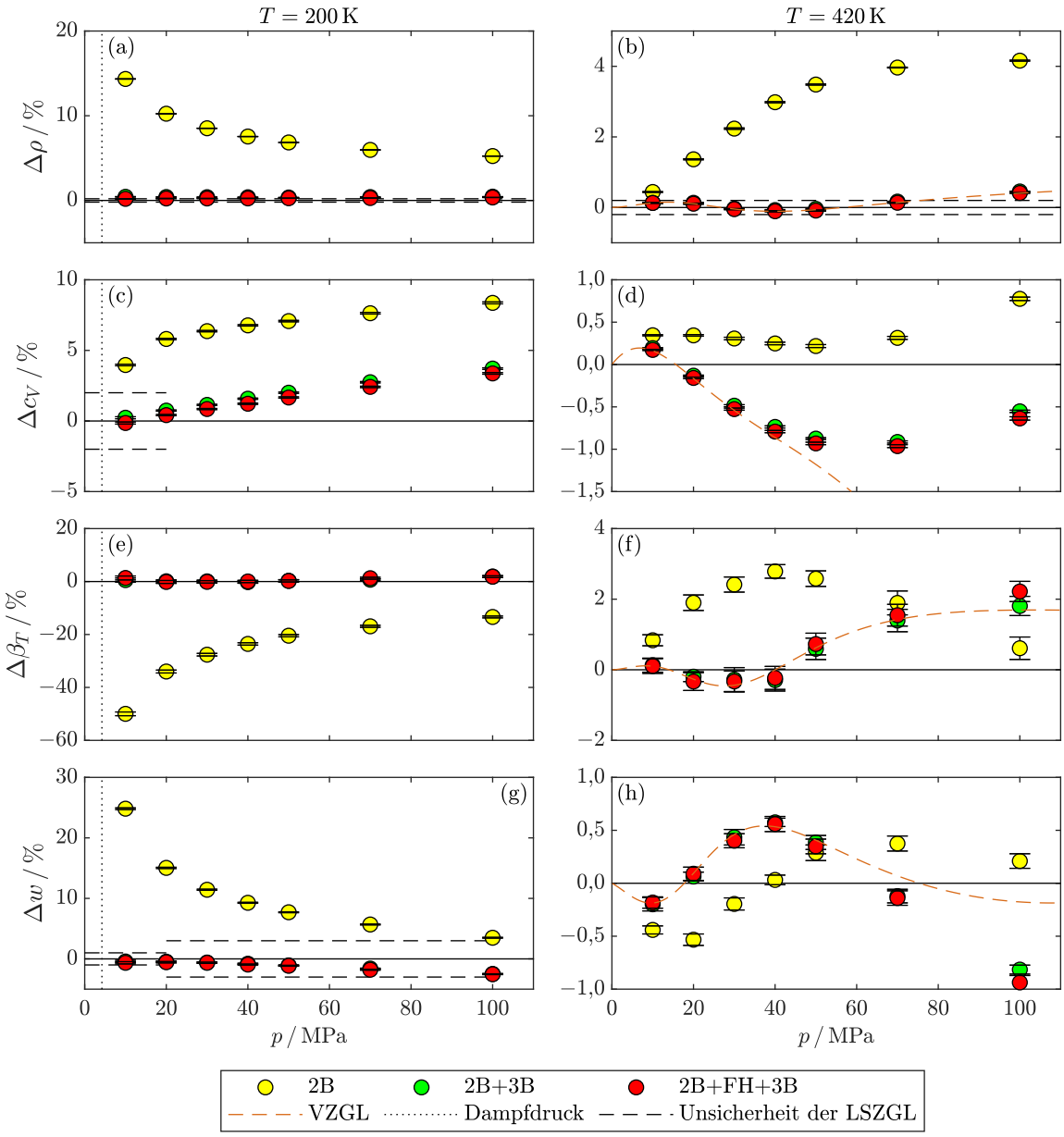


Abb. 6.1: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte, isochore Wärmekapazität, isotherme Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit von Krypton im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 200 K und 420 K von der Zustandsgleichung von Lemmon und Span (LSZGL) [137]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

digkeit und 15% für die isotherme Kompressibilität hoch. Im überkritischen Gebiet ist der Beitrag der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen schwächer und nimmt mit dem Druck ab. Vom Grenzfall des idealen Gases bei niedrigen Drücken steigen die Beiträge der Paar- und nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen mit dem Druck an. Dieses Verhalten lässt sich sehr gut bei 420 K anhand der Abweichungen der Dichte in Abb. 6.1 (b) und

der der isochoren Wärmekapazität in Abb. 6.1 (d) erkennen. Der größte Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen tritt bei der Dichte mit bis zu 3,7% beim höchsten Druck von 100 MPa auf. Bei der isothermen Kompressibilität und der Schallgeschwindigkeit wechselt der Beitrag der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen bei 70 MPa bzw. 50 MPa das Vorzeichen und trägt max. 3,1% bzw. 1,2% zu den Zustandsgrößen bei. Diese Ergebnisse zeigen, dass nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen erhebliche Beiträge zu den Zustandsgrößen von Krypton liefern, die nicht vernachlässigt werden können.

Um den Einfluss der Korrekturen für Quanteneffekte besser zu veranschaulichen und die Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten und der Virialzustandsgleichung (VZGL) achter Ordnung für Krypton von El Hawary *et al.* [64] zu vergleichen, sind die prozentualen Abweichungen der Ergebnisse der Modelle 2B+3B und 2B+FH+3B von der LSZGL in Abb. 6.2 und I.2 mit einer feineren Skalierung dargestellt. Aufgrund der reziproken Proportionalität zur Temperatur ist der Beitrag der Korrekturen für Quanteneffekte bei 200 K größer als auf der überkritischen Isothermen 420 K. Wie in Abb. 6.2 (a) zu erkennen ist, tragen Quanteneffekte zwischen 0,10% und 0,24% zur Dichte bei. Der Beitrag zur isochoren Wärmekapazität ist unabhängig vom Druck mit ca. 0,38% konstant. Bei der isothermen Kompressibilität liegt der Beitrag häufig innerhalb der Unsicherheit der Ergebnisse und beträgt bis zu 0,81%. Zur Schallgeschwindigkeit tragen die Quanteneffekte weniger als 0,21% bei. Entlang der überkritischen Isothermen ist der Einfluss der Korrekturen für Quanteneffekte aufgrund der höheren Temperatur geringer, muss jedoch berücksichtigt werden, damit die Simulationsergebnisse, wie in Abb. 6.2 (b) für die Dichte dargestellt, mit der VZGL übereinstimmen. Ohne Korrekturen für Quanteneffekte liegen die Daten stets ca. 0,03% zu hoch. Für die anderen Zustandsgrößen tragen die Korrekturen für Quanteneffekte bei 420 K im betrachteten Druckbereich maximal 0,2% bei.

Die Diskussion zeigt, dass die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen einen weitaus größeren Einfluss als die Quanteneffekte haben. Jedoch müssen beide Beiträge berücksichtigt werden, wenn genaue Werte für die Zustandsgrößen im gesamten fluiden Zustandsgebiet berechnet werden sollen.

Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten verglichen, die ebenfalls in Abb. 6.2 eingezeichnet sind. Die Daten für die Dichte von Streett und Staveley [245] stimmen bei niedrigen Drücken innerhalb von 0,1% und innerhalb von 0,2% bei hohen Drücken mit der Zustandsgleichung von Lemmon und Span überein. Die Simulationsergebnisse sind im gesamten Druckbereich zwischen 0,18% und 0,35% höher. Bei 420 K folgen die experimentellen Daten von Beattie *et al.* [18] und von Trappeniers *et al.* [259] sowie die Simula-tionsergebnisse für die Dichte dem schwingenden Verhalten der VZGL. Die Simulationsergebnisse zeigen mit Abweichungen von weniger als 0,025% bis 100 MPa eine sehr gute Übereinstimmung mit der Virialzustandsgleichung. Die Werte von

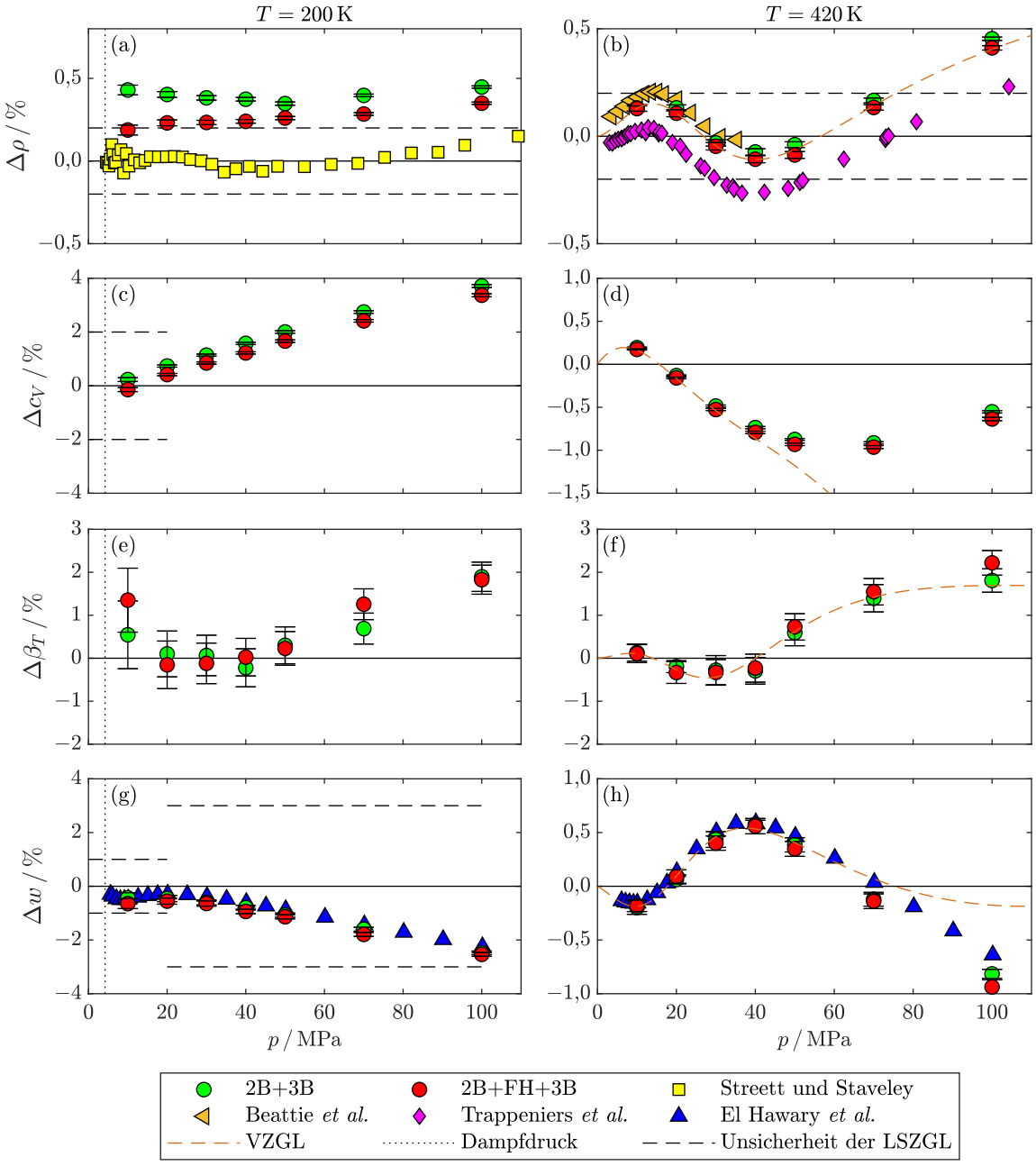


Abb. 6.2: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte, isochore Wärmekapazität, isotherme Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit von Krypton im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B+3B und 2B+FH+3B und experimenteller Daten als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 200 K und 420 K von der Zustandsgleichung von Lemmon und Span (LSZGL) [137]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Trappeniers *et al.* liegen bei niedrigen Drücken systematisch um 0,1% und bei 100 MPa bis zu 0,25% unter der VZGL und den Simulationsergebnissen. Die Daten von Beattie *et al.* weisen ein ähnliches Verhalten auf und liegen ca. 0,06% über der VZGL. Die Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die verwendete Kryptonprobe 0,9% Xenon

enthielt. Die Abweichungen der Daten für die anderen thermodynamischen Eigenschaften von der LSZGL sind größer als die der Dichte. Die Abweichungen der isochoren Wärmekapazität von der LSZGL bei 200 K steigen mit dem Druck von −0,15% bei 10 MPa linear bis zu 3,4% bei 100 MPa an. Bei 420 K stimmen die Simulationsergebnisse bis ca. 30 MPa sehr gut mit der VZGL überein. Bei höheren Drücken steigt die Abweichung der VZGL von der LSZGL weiter an, während die Simulationsdaten bei 70 MPa ihre maximale Abweichung von ca. 1% erreichen und sie bei 100 MPa wieder auf ca. 0,64% sinkt. Von allen berechneten Zustandsgrößen weist die isotherme Kompressibilität mit 0,2% bis 0,8% die größte Unsicherheit auf. Bei 200 K zeigen die Daten eine Übereinstimmung innerhalb von 2% mit der Zustandsgleichung. Bei 420 K stimmen die Daten bis zu 70 MPa innerhalb von 1,5% mit der LSZGL und 0,01% mit der VZGL überein. Beim höchsten Druck tritt eine Abweichung von 2,1% von der LSZGL und 0,53% von der VZGL auf. Die isochore Wärmekapazität und die isotherme Kompressibilität werden nicht mit experimentellen Daten verglichen, da für die simulierten Zustandspunkte keine Daten aus der Literatur vorliegen. Die Simulationsergebnisse für die Schallgeschwindigkeit werden mit den experimentellen Daten von El Hawary *et al.* [64] verglichen, die aufgrund ihrer sehr geringen Unsicherheit von weniger als 0,008% eine sehr genaue Referenz bilden. Die Unsicherheiten der Simulationsdaten für die Schallgeschwindigkeit betragen maximal 0,07%. Nur der Wert im Flüssigkeitsgebiet für den Zustandspunkt ($T = 200$ K; $p = 10$ MPa) nahe der Phasengrenze weist mit 0,19% eine höhere Unsicherheit auf, was auf die starken Fluktuationen nahe der Phasengrenze zurückzuführen ist. Im Flüssigkeitsgebiet stimmen sowohl die Simulationsergebnisse als auch die experimentellen Daten innerhalb der Unsicherheit der Zustandsgleichung von max. 3% mit ihr überein, zeigen jedoch systematische Abweichungen. Die Abweichungen der Simulationsergebnisse von den experimentellen Daten von El Hawary *et al.* [64] sind sehr konsistent zwischen 0,17% ud 0,36%, liegen aber systematisch niedriger. Auf der überkritischen Isothermen ist die Übereinstimmung besser. Hier liegen die Simulationsdaten zwischen 0,025% bei 10 MPa und 0,3% bei 100 MPa unter den experimentellen Daten. Mit der VZGL stimmen sie in den Bereichen, in denen die VZGL konvergiert ist, innerhalb ihrer Unsicherheit überein.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter Berücksichtigung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs die Monte-Carlo-Simulationen Daten liefern können, die innerhalb weniger Promille mit sehr genauen experimentellen Daten übereinstimmen. Die verbliebenen systematischen Abweichungen von den experimentellen Daten sind vermutlich auf das verwendete EATM-Potential zurückzuführen, das die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen nur näherungsweise erfasst. Da für die thermodynamischen Eigenschaften von Krypton insgesamt nur wenige genaue Daten vorliegen, können die Simulationsdaten verwendet werden, um die Zustandsgleichung für Krypton zu verbessern.

6.2 Ergebnisse für Argon

Das Edelgas Argon ist hinsichtlich der thermodynamischen Eigenschaften eines der am besten untersuchten Fluide und wird daher häufig in molekularen Simulationen betrachtet [12, 159, 187, 199, 267]. Für Argon liegt neben einem genauen *ab initio*-Paarpotential auch ein sehr genaues *ab initio*-Dreikörperpotential vor, das die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen genauer beschreibt als ein EATM-Potential. Aufgrund der damit verbundenen gesteigerten Komplexität und Rechenzeit wurde das *ab initio*-Dreikörperpotential in den Monte-Carlo-Simulationen nicht analytisch, sondern mit der in Abschnitt 3.3 vorgestellten multivariaten kubischen Interpolation mit je 600 Stützstellen pro Variable berechnet. Insgesamt wurden Simulationen über jeweils 10^7 Zyklen entlang von sechs Isothermen auf je sechs Zustandspunkten durchgeführt. Im Flüssigkeitsgebiet wurden für die Isothermen 100 K und 120 K Simulationen über den gesamten Bereich zwischen dem Dampf- und Schmelzdruck durchgeführt. Im überkritischen Gebiet wurden die Isothermen 200 K, 250 K und 300 K bis 100 MPa simuliert. Um das Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes zu untersuchen, wurde zusätzlich die kritische Isotherme 150,69 K simuliert.

Eine Übersicht über alle für Argon simulierten Zustandspunkte zusammen mit experimentellen Daten für die Dichte, mit denen die Simulationsergebnisse verglichen werden, ist in Abb. 6.3 im p-T-Diagramm dargestellt.

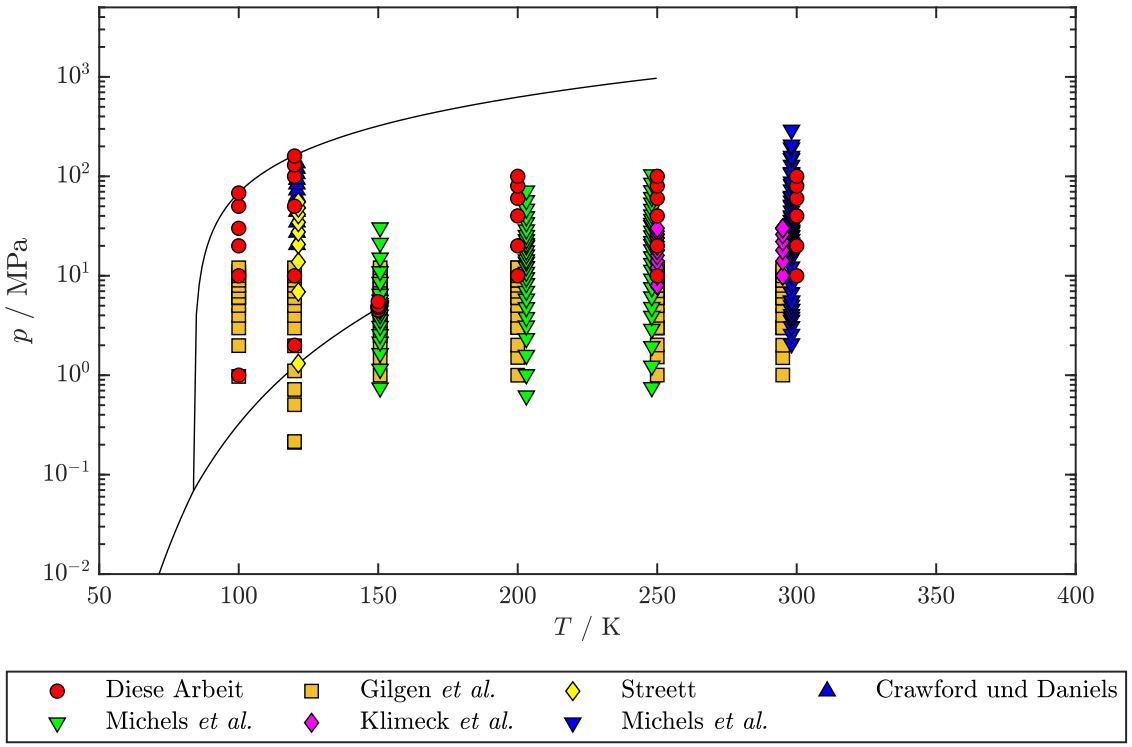


Abb. 6.3: Verteilung der simulierten Zustandspunkte und experimentellen Daten für die Dichte von Argon im p-T-Diagramm.

Auf allen Zustandspunkten wurden Simulationen mit 64, 80, 108, 128, 160, 216, 256 und 500 Teilchen durchgeführt. Alle Zustandspunkte im Flüssigkeits- und überkritischen Gebiet wurden mit den Modellen 2B und 2B+FH+3B simuliert. Der Einfluss der Korrekturen für Quanteneffekte wurde bereits für Krypton detailliert untersucht. Daher wurden mit dem Modell 2B+3B Simulationen nur auf der niedrigsten Isothermen 100 K und der höchsten Isothermen 300 K beim niedrigsten und höchsten Druck durchgeführt. Für diese Zustände wurden darüber hinaus auch Simulationen mit dem Modell 2B+FH+3B/C durchgeführt, um zu untersuchen, wie sich die Ergebnisse bei Verwendung der *ab initio*-Dreikörperpotentiale von Cencek *et al.* [39] und von Jäger *et al.* [118] unterscheiden. Die Abb. zur Extrapolation der Simulationsergebnisse ins thermodynamische Limit sind in Anhang G zusammengestellt. Wie bei Krypton ist die Extrapolation erforderlich, um Ergebnisse für makroskopische Systeme zu generieren. Bei den Simulationen im Flüssigkeitsgebiet wurde beobachtet, dass die Momentanwerte der Zustandsgrößen stark fluktuieren. Es traten Sprünge zwischen der flüssigen Phase und einer festen bzw. teilkristallinen Phase auf, was einen signifikanten Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat. Insbesondere sind die Werte der beiden Wärmekapazitäten von diesem Phänomen betroffen. Bei sehr kleinen Teilchenzahlen ist das System zu klein, um trotz Aufschmelzens vor Simulationsbeginn dauerhaft in der Flüssigphase zu verharren. Für die betroffenen Zustandspunkte wurde die Extrapolation ins thermodynamische Limit nur mit den Simulationsergebnissen für große Systeme durchgeführt, die von diesem Phänomen nicht betroffen waren. In den Abb. in Anhang G sind die Regressionsgeraden daher nur in den Bereichen der inversen Teilchenzahl eingezeichnet, die bei der Extrapolation berücksichtigt wurden. Die extrapolierten Werte für alle Zustandsgrößen sind für alle simulierten Zustandspunkte und Modelle in Anhang H tabelliert. Die prozentualen Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte und Schallgeschwindigkeit von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250] sind für die Isothermen im Flüssigkeits- und überkritischen Gebiet in den Abb. 6.4 und 6.5 als Funktion des Drucks dargestellt. Entsprechende Abweichungsplots für die anderen Zustandsgrößen sind in Anhang I zusammengestellt.

In Abb. 6.4 ist zu erkennen, dass auch bei Argon die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen große Beiträge zu den Zustandsgrößen liefern. Bei niedrigen Drücken im Flüssigkeitsgebiet tragen sie zur Dichte bis zu 10% bei. Auf der überkritischen Isothermen 200 K weist der Beitrag der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen bei 20 MPa ein Maximum auf, das sich mit zunehmender Temperatur verringert und zu höheren Drücken verschiebt. Bei 250 K liegt das Maximum mit 5% bei 40 MPa und bei 300 K mit 3,5% bei 60 MPa. Bei der Schallgeschwindigkeit fällt der Unterschied zwischen Modell 2B und 2B+FH+3B im Flüssigkeitsgebiet von 20% nahe des Dampfdrucks auf 6% nahe dem Schmelzdruck. Eine Verschiebung des Einflusses der nichtadditiven Dreikörperwech-

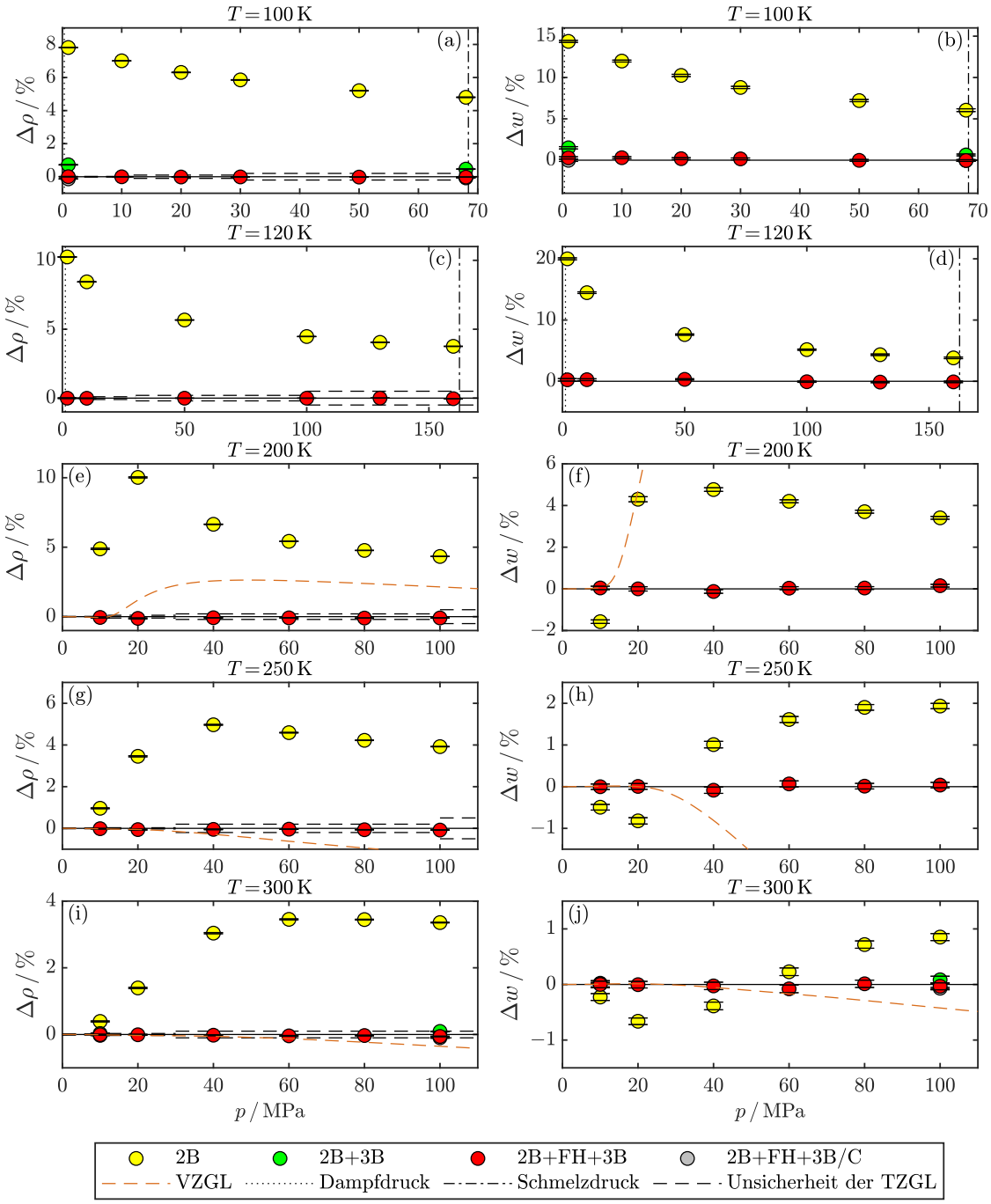


Abb. 6.4: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte und Schallgeschwindigkeit von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der berechneten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

selwirkungen mit der Temperatur ist auch für die Schallgeschwindigkeit im überkritischen Gebiet zu beobachten. Hier ist der Einfluss insgesamt geringer als im Flüssigkeitsgebiet und beläuft sich auf 1% bis 4%. Der Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwir-

kungen auf die isochore und isobare Wärmekapazität kann Abb. I.3 entnommen werden. Sie tragen zwischen 0,5% und 9% bei. Einen sehr großen Beitrag liefern die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen, wie bei Krypton auch, zur isothermen und isentropen Kompressibilität. Im Flüssigkeitsgebiet tragen sie bis zu 40% bei. Im überkritischen Gebiet beläuft sich ihr Beitrag auf bis zu 10%, vgl. Abb. I.5. Einen besonders großen Einfluss hat das nichtadditive Dreikörperpotential auf die Enthalpie, wie in Abb. I.6 deutlich wird. Die Werte für die spezifische Enthalpie weichen bis zu 300% von der TZGL ab, wenn sie nur mit dem Paarpotential berechnet werden. Auch die Simulationsergebnisse für den Joule−Thomson-Koeffizienten stimmen erst gut mit der TZGL überein, wenn nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen berücksichtigt werden.

Der Einfluss der Korrektur für Quanteneffekte ist bei niedrigen Temperaturen am größten und trägt zur Dichte im Flüssigkeitsgebiet ca. 0,5% und im überkritischen Gebiet ca. 0,1% bei. Zu den Zustandsgrößen zweiter Ordnung tragen Quanteneffekte bis zu 3,5% bei 100 K und bis zu 0,3% bei 300 K bei. Ihr Beitrag ist insgesamt deutlich geringer als der der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen. Dennoch müssen sie berücksichtigt werden, um eine sehr genaue Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit der TZGL zu erreichen.

Zum Vergleich mit der TZGL und experimentellen Daten sind die prozentualen Abweichungen der Ergebnisse der Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C für die Dichte und Schallgeschwindigkeit von der TZGL in Abb. 6.5 in einer feineren Skalierung dargestellt. Für die anderen simulierten Zustandsgrößen sind entsprechende Abb. in Anhang I zusammengestellt. Die Ergebnisse für die Dichte im Flüssigkeitsgebiet stimmen sehr gut mit der TZGL überein. Sie weichen über den gesamten Druckbereich weniger als 0,02% bei 100 K und 0,01% bei 120 K mit Ausnahme des Wertes beim höchsten Druck ab. Die Werte bei den niedrigsten Drücken, bei denen der Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen am größten ist, sind kleiner als 0,003% bzw. 0,004%. Bei 100 K liegen sehr genaue experimentelle Daten von Gilgen *et al.* [90] vor, die innerhalb von 0,002% mit der TZGL übereinstimmen. Bei 120 K werden die Simulationsdaten mit Werten von Streett [243] sowie Crawford und Daniels [45] verglichen, die Abweichungen von der TZGL von bis zu 0,01% aufweisen. Der Vergleich zeigt, dass es möglich ist, mit Monte-Carlo-Simulationen Daten zu generieren, die im Rahmen ihrer Unsicherheit mit den genauesten experimentellen Daten und Zustandsgleichungen übereinstimmen.

Im überkritischen Gebiet können die Simulationsdaten zusätzlich mit der Virialzustandsgleichung von Jäger *et al.* [118] verglichen werden, die auf dem Modell 2B+FH+3B beruht. Die VZGL konvergiert bei Drücken von 10 MPa bei 200 K und von 20 MPa für die beiden höheren Temperaturen 250 K und 300 K. Auch auf den drei überkritischen Isothermen stimmen die experimentellen Daten von Gilgen *et al.* sehr gut mit der TZGL

überein. Bei 200 K und 250 K zeigen die experimentellen Daten von Michels *et al.* [176] ähnliche systematischen Abweichungen zwischen 0,04% und 0,08% von der TZGL wie die Simulationsergebnisse. Bei 300 K liegen die Daten von Michels *et al.* [174] ca. 0,05% über der TZGL, während die Simulationsergebnisse um denselben Betrag unter der TZGL liegen. Die Daten von Klimeck *et al.* [125] stimmen innerhalb von 0,004% mit der TZGL überein. Die Simulationsergebnisse mit dem Modell 2B+FH+3B/C mit dem nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotential von Cencek *et al.* zeigen etwas höhere Abweichungen von der TZGL für die Dichte für beide Temperaturen 100 K und 300 K als die mit dem Modell 2B+FH+3B berechneten Daten. Die Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte betragen 0,07% bzw. 0,13%. Sie sind damit um mehr als eine Größenordnung höher als die Abweichungen der Ergebnisse, die mit dem nichtadditiven Dreikörperpotential von Jäger *et al.* berechnet wurden. Bei der höchsten Temperatur 300 K liegen die Daten für das Modell 2B+FH+3B/C um bis zu 0,1% unter dem für Modell 2B+FH+3B.

Die Abweichungen der Daten für die Schallgeschwindigkeit sind in der rechten Spalte von Abb. 6.5 dargestellt. Im Flüssigkeitsgebiet liegen experimentelle Daten von Thoen *et al.* [253] sowie Streett und Constantino [246] vor. Die Abweichungen der beiden Datensätze liegen innerhalb von 0,25% bei 100 K und innerhalb von 0,5% bei 120 K. Die Simulationsergebnisse bei 100 K und 120 K stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten von Thoen *et al.* überein. Beim niedrigsten Druck liegen sie um ca. 0,3% über der TZGL und den Daten von Thoen *et al.* Mit steigendem Druck nähern sie sich der TZGL an und stimmen bei 68 MPa in unmittelbarer Nähe zum Schmelzdruck innerhalb von 0,04% mit ihr überein. Beim niedrigsten Druck stimmt der Wert für das Modell 2B+FH+3B/C mit weniger als 0,012% Abweichung wesentlich besser mit der TZGL überein als der Wert für das Modell 2B+FH+3B, liegt aber 0,3% unter den Daten von Thoen *et al.* Die Daten von Streett und Constantino zeigen bei niedrigen Drücken ein anderes Verhalten. Sie stimmen bis 50 MPa innerhalb von 0,12% mit der TZGL überein. Entlang der Isotherme 120 K verhalten sich die Simulationsdaten und experimentelle Daten analog. Bei niedrigen Drücken liegen sowohl die Simulationsdaten als auch die experimentellen Daten von Thoen *et al.* um ca. 0,3% über der TZGL. Bei höheren Drücken nehmen die Abweichungen ab. Im überkritischen Bereich konvergiert die TZGL für die Schallgeschwindigkeit in demselben Druckbereich wie für die Dichte. Insgesamt stimmen die Simulationsdaten für die Schallgeschwindigkeit auf den drei überkritischen Isothermen innerhalb von 0,15% mit TZGL überein. Bei 300 K liegen neben den sehr genauen experimentellen Daten bei niedrigen Drücken von Estrada-Alexanders und Trusler [73] auch Messwerte von Meier und Kabelac [165] über den gesamten simulierten Druckbereich vor, die innerhalb von 0,03% mit der TZGL übereinstimmen. Die Simulationsdaten stimmen mit Ausnahme der Daten bei 60 MPa und 100 MPa sehr gut mit diesen überein. Die Werte für das Modell

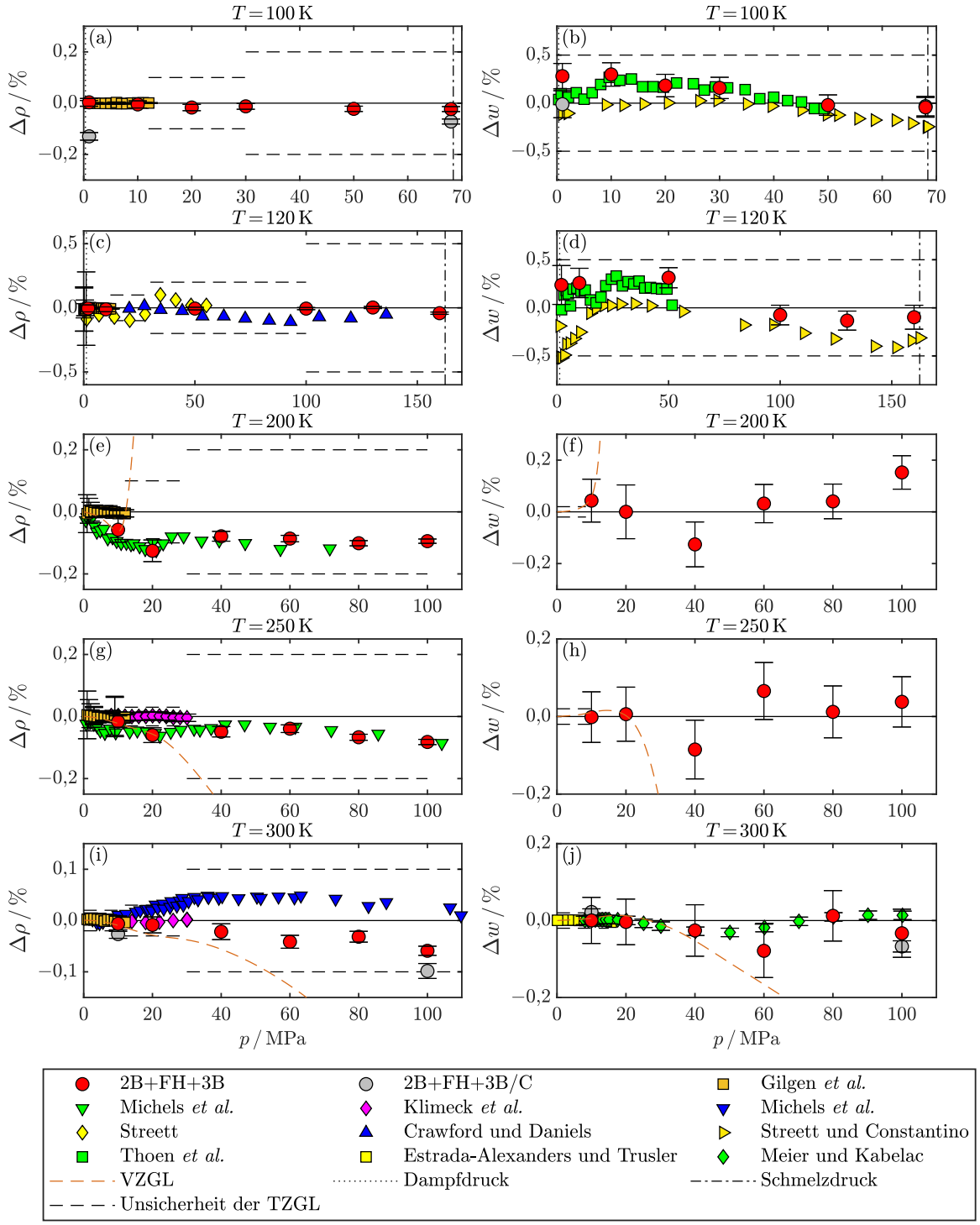


Abb. 6.5: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte und Schallgeschwindigkeit von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C und experimenteller Daten als Funktion des Drucks entlang der berechneten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

2B+FH+3B/C zeigen etwas höhere Abweichungen von der TZGL als die Daten für das

Modell 2B+FH+3B. Mit dem Modell 2B+FH+3B/C weicht die Schallgeschwindigkeit um 0,022% bei 10 MPa ab, während die Daten für das Modell 2B+FH+3B innerhalb von 0,001% mit der TZGL übereinstimmen. Beim Druck 100 MPa liegt der Wert für Modell 2B+FH+3B/C dagegen 0,068% unter der TZGL, während Modell 2B+FH+3B 0,035% unter der TZGL liegt. Die anderen simulierten Zustandsgrößen stimmen im Flüssigkeitsgebiet innerhalb von 1% und im überkritischen Gebiet innerhalb von 0,5% mit der TZGL überein. Auch hier weisen die Daten für Modell 2B+FH+3B/C größere Abweichungen von der TZGL als die Daten für das Modell 2B+FH+3B auf.

Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse, dass die thermodynamischen Eigenschaften von Argon mit dem Modell 2B+FH+3B, das auf den sehr genauen *ab initio*-Potentialen von Jäger *et al.* basiert, über weite Bereiche des fluiden Zustandsgebietes sehr genau berechnet werden können. Außerdem wird für die Berechnung des nichtadditiven Dreikörperpotentials deutlich, dass die Verwendung eines kubischen dreidimensionalen Interpolationsverfahrens die Güte der Simulationsergebnisse nicht schmälert und eine qualitativ gleichwertige jedoch schnellere Alternative zur aufwendigen analytischen Berechnung des nichtadditiven Dreikörperpotentials darstellt. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass mit den *ab initio*-Potentialen von Jäger *et al.* auch Simulationen sowohl in unmittelbarer Nähe des Nassdampfgebietes als auch des Schmelzdrucks möglich sind und dort in Verbindung mit der Extrapolation ins thermodynamische Limit sehr genau Ergebnisse generiert werden können.

Die Ergebnisse der Simulationen mit dem Modell 2B+FH+3B entlang der kritischen Isothermen 150,69 K sind nicht in Form prozentualer Abweichungen von der TZGL, sondern in absoluter Auftragung in Abb. 6.6 dargestellt. Alle Zustandsgrößen zeigen am kritischen Punkt ein besonderes Verhalten. Die Dichte, die Enthalpie, der thermische Druckkoeffizient und der Joule−Thomson-Koeffizient haben einen Sattelpunkt, die Schallgeschwindigkeit geht gegen null und c_V, c_p, α_p und β_T laufen gegen unendlich und haben eine Polstelle. Das Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes wurde durch Simulationen bei 4,8 MPa, 4,863 MPa und 4,9 MPa untersucht. Darüber hinaus wurden Simulationen bei einem niedrigeren und zwei höheren Drücken durchgeführt, um zu prüfen, ob die Simulationsergebnisse in größerer Entfernung vom kritischen Punkt gut mit der TZGL übereinstimmen. Insgesamt vollziehen die Simulationsergebnisse aller berechneten thermodynamischen Zustandsgrößen die Verläufe der TZGL qualitativ richtig nach. Die Simulationsergebnisse mit unterschiedlichen Teilchenzahlen, vgl. Abb. G.41 bis G.50 in Anhang G, zeigen, dass eine lineare Extrapolation in Abhängigkeit der inversen Teilchenzahl in diesem Gebiet nicht mehr zielführend ist. Daher wurde entsprechend der Verläufe der einzelnen Simulationsergebnisse mit einem kubischen Polynom extrapoliert. Für den Zustandspunkt (T = 150,69 K; p = 4,5 MPa) konnte keine sinnvolle Extrapolation ins

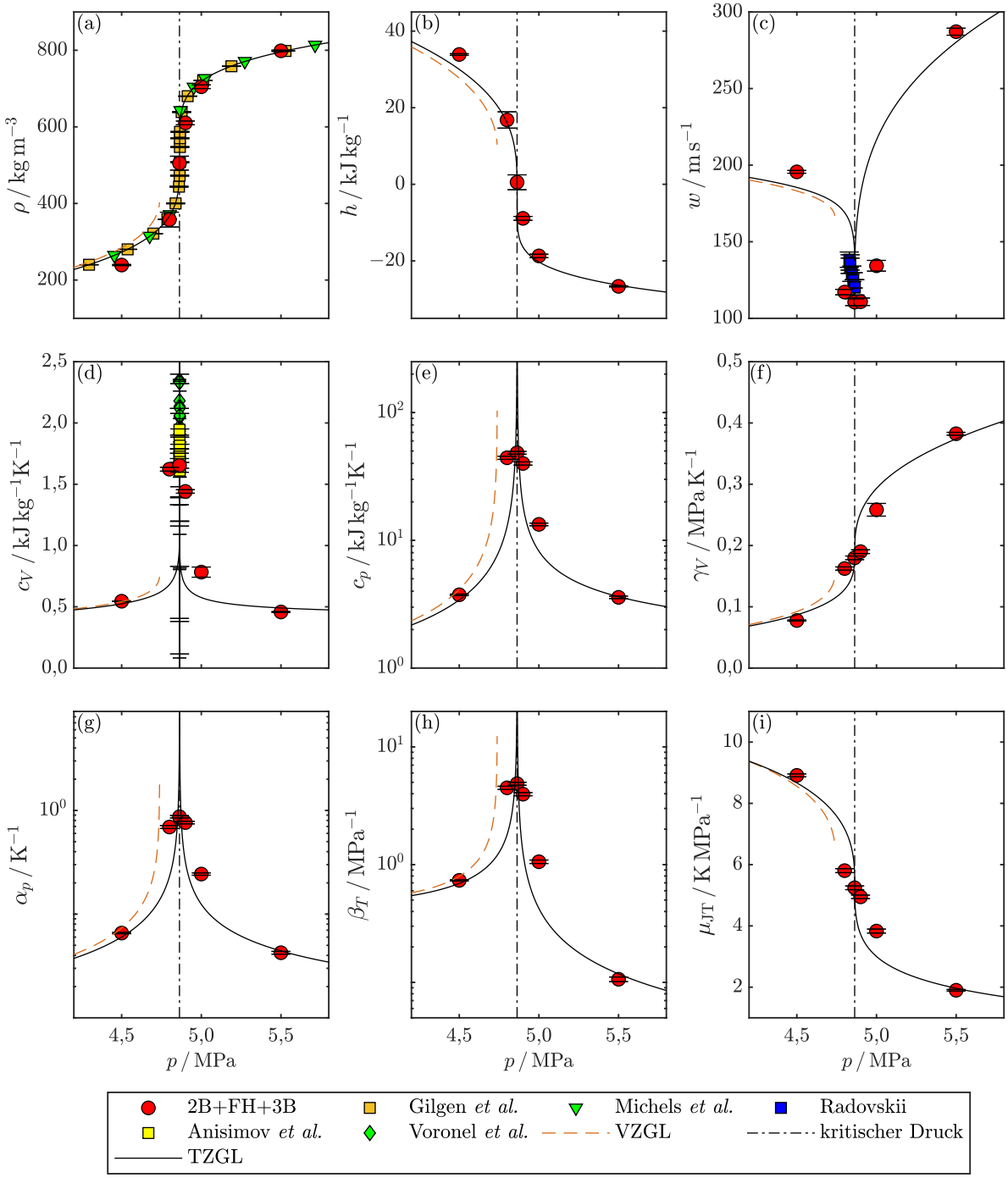


Abb. 6.6: Simulationsergebnisse für neun thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für das Modell 2B+FH+3B und experimentelle Daten als Funktion des Drucks entlang der berechneten kritischen Isothermen 150,69 K in der Nähe des kritischen Punktes von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

thermodynamische Limit durchgeführt werden. Daher ist in Abb. 6.6 bei diesem Druck der Wert für 500 Teilchen eingezeichnet. Aufgrund des großen Abstandes zum kritischen

Punkt weisen die Zustandsgrößen beim höchsten Druck wieder eine lineare Abhängigkeit von der inversen Systemgröße auf. Die extrapolierten Werte für die Dichte und die spezifische Enthalpie stimmen am besten mit der TZGL überein. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes stimmt die Dichte innerhalb von 4,4% mit der TZGL überein. Für die Dichte liegen entlang der kritischen Isothermen experimentelle Daten von Gilgen *et al.* [90] und Michels *et al.* [176] vor, die in der Nähe des kritischen Punktes innerhalb von 1% mit der TZGL übereinstimmen. Die Simulationsergebnisse weisen mit bis zu 5% größere Unsicherheiten als die Zustandsgleichung und experimentellen Daten auf, deren Unsicherheiten ca. 0,2% betragen. Die Enthalpie nimmt am kritischen Wert mit 1,085 $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ einen Wert nahe null an, der mit einer absoluten Abweichung von 0,62 $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ sehr gut mit der TZGL übereinstimmt. In Abb. 6.6 (c) sind die Ergebnisse der Schallgeschwindigkeit dargestellt. Diese stimmen mit dem Verlauf der TZGL zwar qualitativ überein, jedoch liegen die berechneten Werte stets niedriger als die TZGL. Dies gilt auch für die experimentellen Daten von Radovskii [212], die systematisch zwischen den Simulationsergebnissen und der Zustandsgleichung liegen. Die Unsicherheit der Simulationsergebnisse ist mit ca. 2% so groß wie die Unsicherheit der TZGL in diesem Gebiet und halb so groß wie die der experimentellen Daten. Für die isochore Wärmekapazität zeigen sowohl die Simulationsergebnisse als auch die experimentellen Daten von Anisimov *et al.* [11] und Voronel *et al.* [270], dass die Zustandsgleichung, so wie für die Schallgeschwindigkeit auch, die Polstelle am kritischen Punkt nicht exakt wiedergeben kann. Darauf wird auch von Tegeler *et al.* selbst hingewiesen. Die experimentellen Daten sind wesentlich höher als die TZGL und besitzen Unsicherheiten im mindestens einstelligen Prozentbereich. Die Unsicherheit der Simulationsergebnisse ist mit ca. 5% etwa so groß wie die der Zustandsgleichung. Die Ergebnisse für die anderen simulierten Zustandsgrößen zeigen ein ähnliches Bild.

Die Simulationsdaten beschreiben das Stoffverhalten qualitativ richtig, allerdings stimmen nur die am weitesten vom kritischen Punkt entferntesten Daten quantitativ gut mit der Zustandsgleichung überein. Dies ist vermutlich sowohl auf die geringe Größe der simulierten Systeme als auch das physikalisch nicht richtige Verhalten der TZGL am kritischen Punkt in Verbindung mit hohen Unsicherheiten zurückzuführen. In der Nähe des kritischen Punktes sollten daher zur Validierung der Simulationsergebnisse stets experimentelle Daten herangezogen werden. Neben der Untersuchung mit dem Modell 2B+FH+3B wurden auch Simulationen mit dem Modell 2B durchgeführt. Die Ergebnisse für das Modell 2B weichen zum Teil um mehrere hundert Prozent von der TZGL ab, da das Nassdampfgebiet zu höheren Temperaturen verschoben wird, wenn die zwischenmolekularen Wechselwirkungen nur mit dem Paarpotential modelliert werden. Daher wird das Modell 2B hier nicht weiter betrachtet.

Die Simulationsergebnisse für die drei überkritischen Isothermen wurden genutzt, um

den Inversionsdruck des Joule−Thomson-Koeffizienten zu bestimmen. Dazu wurden, wie in Abb. 6.7 (a), (b) und (c) dargestellt, die extrapolierten Werte absolut über dem Druck aufgetragen und die Inversionspunkte interpoliert. Auf allen drei Isothermen fällt der Joule−Thomson-Koeffizient mit dem Druck entlang der Isothermen. Bei 200 K wurde zwischen den drei Zustandspunkten, die am nächsten am Inversionsdruck liegen, mit einem Polynom zweiten Grades interpoliert. Bei den beiden höheren Temperaturen 250 K und 300 K wurde ein Polynom dritten Grades an vier bzw. sechs Stützstellen angepasst. Die grünen Punkte in Abb. 6.7 markieren die Nullstellen der Interpolationsfunktionen. Sie stimmen in allen Fällen gut mit dem Inversionsdruck der Zustandsgleichung überein, der durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. In Abb. 6.7 (d) ist die Joule−Thomson-Inversionskurve für Argon dargestellt. Bei 200 K ist der interpolierte Wert des Inversionsdrucks um 1,5% höher als der Wert aus der TZGL. Bei 250 K und 300 K liegen die berechneten Werte um ca. 2,4% unter der TZGL. Tegeler *et al.* geben keine Unsicherheit für mit der TZGL berechnete Werte des Joule−Thomson-Koeffizienten an. Die experimentellen Daten, die bei der Entwicklung der Zustandsgleichung betrachtet wurden, sind jedoch mit Unsicherheiten von bis zu 10% behaftet. Diese Ergebnisse zeigen, dass aus den Simulationsdaten auch die Joule−Thomson-Inversionskurve mit hoher Genauigkeit ermittelt werden kann.

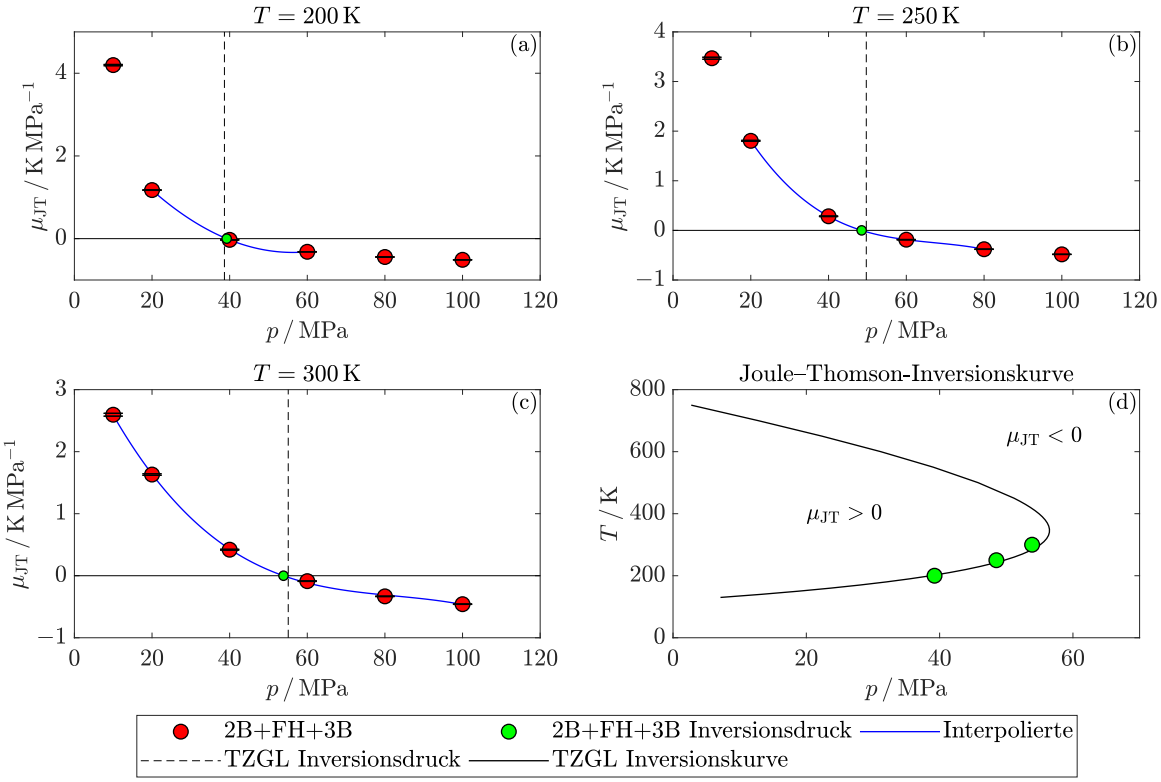


Abb. 6.7: Interpolation der Simulationsergebnisse für den Joule−Thomson-Koeffizienten und Bestimmung der Inversionsdrücke auf den drei simulierten überkritischen Isothermen.

6.3 Ergebnisse für Stickstoff

Die Simulationen für Stickstoff wurden mit 64, 80, 108, 128, 160, 216, 256 und 343 Teilchen im Flüssigkeitsgebiet bei 100 K und im überkritischen Gebiet bei 300 K mit den Modellen 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod durchgeführt. Jede Simulation umfasste 10^7 Zyklen. Erneut wurde bei den Simulationen mit geringen Teilchenzahlen im Flüssigkeitsgebiet festgestellt, dass die Momentanwerte für Zustandsgrößen starke Fluktuationen aufwiesen und es teilweise zur Ausbildung von festen bzw. teilkristallinen Phasen kam. Die Ergebnisse von Simulationen, in denen die Systeme nicht groß genug waren, um dauerhaft im Flüssigkeitsgebiet zu verharren, wurden bei der Extrapolation ins thermodynamische Limit nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen sind als Funktion der inversen Teilchenzahl in Anhang G dargestellt. Die extrapolierten Werte sind in Anhang H in den Tab. H.11, H.12 und H.13 aufgeführt. Die Abweichungen der extrapolierten Werte und experimenteller Daten aus der Literatur von der Zustandsgleichung für Stickstoff von Span *et al.* (SZGL) [237] sind in den Abb. 6.8 und 6.9 über dem Druck aufgetragen.

Die Daten für die Dichte weichen im Flüssigkeitsgebiet ohne Berücksichtigung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen um bis zu 6,5% bei 5 MPa ab. Bei höheren Drücken wird der Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen geringer. Die Ergebnisse für das Modell 2B+FH+3B stimmen besser mit der SZGL überein. Über den gesamten Druckbereich weichen die Ergebnisse zwischen −1,6% und −2,0% von der SZGL ab. Auch bei 300 K im überkritischen Gebiet werden die Abweichungen der Dichte von der SZGL von bis zu 1,9% bei 60 MPa, berechnet mit dem Modell 2B, mit dem Modell 2B+FH+3B für alle simulierten Zustandspunkte reduziert. Sie liegen zwischen −0,0018% bei 10 MPa und −0,44% bei 100 MPa.

Insgesamt zeigt sich, dass die Simulationsergebnisse bei höheren Drücken für das Modell 2B+FH+3B systematisch unter der SZGL liegen. Das nichtadditive Dreikörperpotential wirkt so stark anziehend, dass die simulierten Dichten zu groß sind. Daher wurde das nichtadditive Dreikörperpotential modifiziert. Für jede Site-Site-Site-Wechselwirkung wird zur Berechnung des dispersiven Anteils der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen statt des ATM-Dreikörperpotentials für Stickstoff das Extended-ATM-Dreikörperpotential für Krypton ausgewertet, vgl. Gl. (3.16) und mit dem Verhältnis der beiden stoffspezifischen Koeffizienten gemäß

$$\Delta u^{\mathrm{disp}}_{ijk_{\mathrm{Mod}}} = \frac{C_{9\,\mathrm{iso}}}{C_{\mathrm{ATM_{Kr}}}} \sum_{a=6}^{7} \sum_{b=6}^{7} \sum_{c=6}^{7} \Delta u_{\mathrm{EATM}}(R_{ij,ab}, R_{ik,ac}, R_{jk,bc}) \tag{6.1}$$

skaliert. Die Berechnung des induktiven Anteils der nichtadditiven Dreikörperwechsel-

wirkungen bleibt unverändert. Dieses modifizierte nichtadditive Dreikörperpotential wird mit 3B/Mod abgekürzt. Simulationen mit diesem Modell wurden auf beiden Isothermen jeweils beim niedrigsten und höchsten Druck durchgeführt. Wie Abb. 6.8 zeigt, gelingt es, die Abweichung der Dichte von der SZLG im Flüssigkeitsgebiet bei 5 MPa von −1,6% auf −0,2% zu reduzieren. Diese Abweichung liegt etwa in derselben Größenordnung wie die Abweichungen der experimentellen Daten von Streett und Staveley [244], die zwischen −0,3% und −0,1% von der SZGL betragen, und denen von Timrot *et al.* [257], die innerhalb von 0,17% mit der SZGL übereinstimmen. Beim höchsten Druck 200 MPa nahe der Schmelzlinie sinkt die Abweichung auf −0,42% und liegt damit innerhalb der Unsicherheit der SZGL. Auf der überkritischen Isothermen 300 K sind die Simulationsergebnisse für die Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod bei 10 MPa nahezu identisch. Aufgrund der geringen Dichte wirkt sich der Unterschied zwischen dem Modell 2B+FH+3B und dem Modell 2B+FH+3B/Mod nur wenig aus. Beide Simulationsergebnisse stimmen innerhalb von −0,0018% mit der SZGL überein. Bei dieser Temperatur liegen experimentelle Daten von Nowak *et al.* [194] und Friedman [85] bis zum Druck von 12 MPa bzw. 8 MPa vor. Die Daten von Nowak *et al.* sind sehr genau. Sie wurden für die Optimierung der SZGL verwendet und stimmen innerhalb von 0,001% mit dieser überein. Die Werte von Friedman zeigen dagegen eine systematische Abweichung von −0,08% von der SZGL. Die Daten von Cramer [44] und Michels *et al.* [173] erstrecken sich über den gesamten simulierten Druckbereich bis zu 100 MPa und stimmen innerhalb von 0,06% mit der SZGL überein. Der Wert für das Modell 2B+FH+3B/Mod für die Dichte bei 100 MPa zeigt mit einer Abweichung von 0,06% eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der SZGL als das Ergebnis für das Modell 2B+FH+3B, das um −0,43% von der SZGL abweicht, und liegt innerhalb der Unsicherheit der SZGL. Außerdem stimmt der Wert innerhalb von 0,1% den experimentellen Daten von Cramer und Michels *et al.* überein.

Die Abweichungen der isochoren Wärmekapazität von der SZGL sind in den Abb. 6.8 (c) und (d) dargestellt. Bei ihrer Berechnung muss beachtet werden, dass der Idealanteil der Wärmekapazität von mehratomigen Molekülen temperaturabhängig ist. In dieser Arbeit wird dafür die Gleichung von Span *et al.* [237] verwendet, die in Anhang C aufgeführt ist. Im Flüssigkeitsgebiet zeigen die Simulationsergebnisse für das Modell 2B Abweichungen von 6% bis 7% von der SZGL. Mit dem Modell 2B+FH+3B werden die Abweichungen auf ca. −1% bei niedrigen Drücken nahe der Siedelinie und ca. −0,45% in der Nähe der Schmelzlinie verringert. Wie bei der Dichte liegen die Werte unter der SZGL. Erneut verbessert das modifizierte nichtadditive Dreikörperpotential die Ergebnisse, die bei 5 MPa um −0,14% und bei 200 MPa innerhalb von 0,07% mit der SZGL übereinstimmen. Auf der überkritischen Isothermen nehmen die Abweichungen für das Modell 2B mit dem Druck zu. Unter Berücksichtigung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen mit dem Mo-

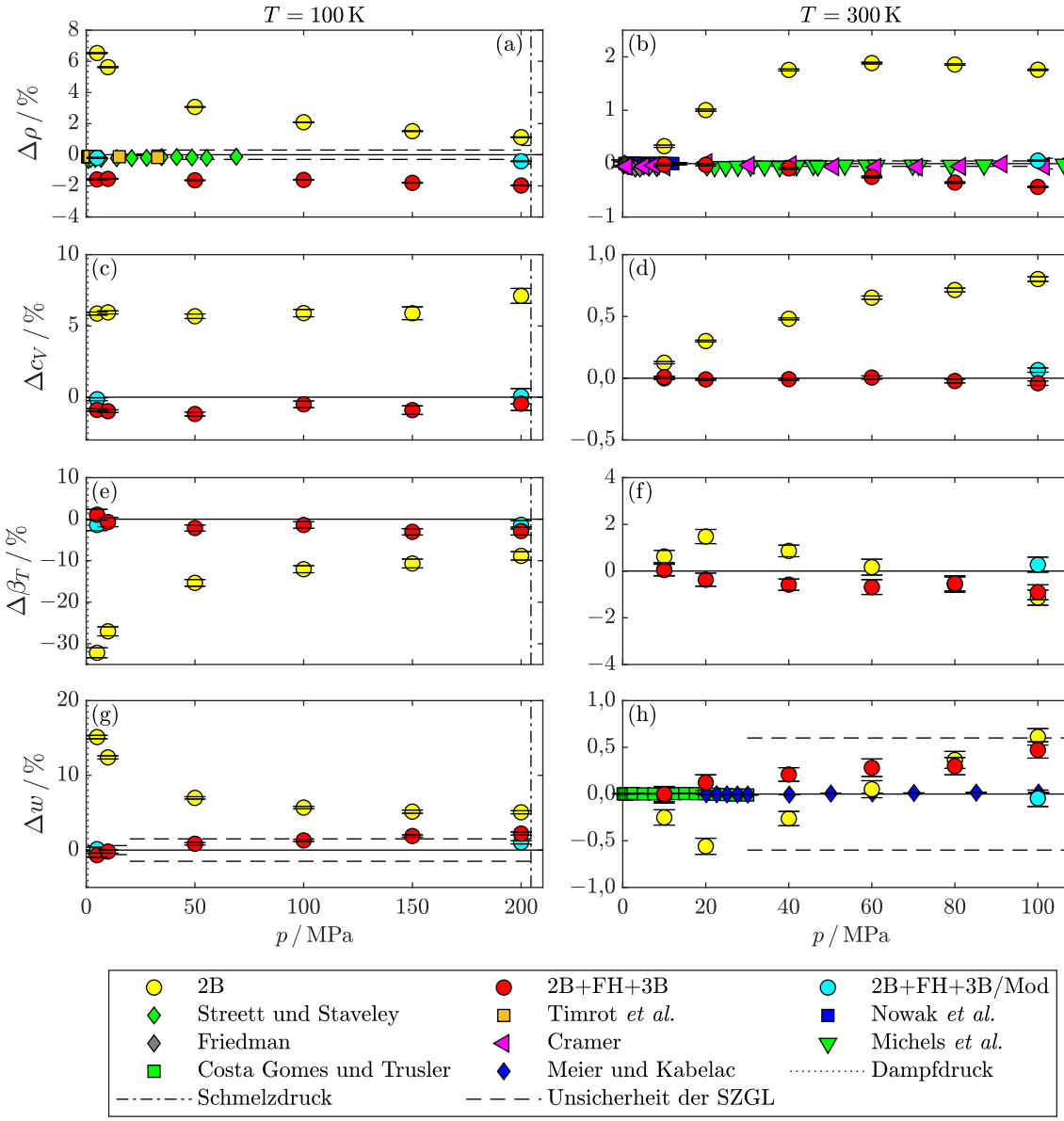


Abb. 6.8: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte, isochore Wärmekapazität, isotherme Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit von Stickstoff im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod und experimenteller Daten als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 100 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Span *et al.* (SZGL) [237]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

dell 2B+FH+3B liegen die Abweichungen der Simulationsergebnisse von der SZGL bis 60 MPa innerhalb von 0,006%. Bei 100 MPa steigt die Abweichung auf −0,04%. Die Verwendung des modifizierten nichtadditiven Dreikörperpotentials verbessert die Übereinstimmung mit der SZGL hier nicht wesentlich.

Für die isotherme Kompressibilität zeigen sich im Flüssigkeitsgebiet tendenziell ähnliche Ergebnisse wie für Krypton und Argon. Die Abweichungen sind bei niedrigen Drücken am höchsten und betragen ohne Berücksichtigung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen für das Modell 2B −32% bei 5 MPa. Beim höchsten Druck 200 MPa betragen die Abweichungen von der SZGL 9%. Die Simulationsergebnisse für das Modell 2B+FH+3B stimmen innerhalb von 3% mit der SZGL überein. Die maximale Abweichung bei 300 K für das Modell 2B von der SZGL wird bei 20 MPa mit 1,5% angenommen. Mit dem Modell 2B+FH+3B weichen die Simulationsergebnisse zwischen 0,04% und −0,9% ab. Das modifizierte Dreikörperpotential verbessert die Übereinstimmung mit der SZGL bei 100 MPa auf eine Abweichung von 0,27%.

Die Verknüpfung der Schallgeschwindigkeit mit der isothermen Kompressibilität wird anhand der Verläufe der Abweichungen in Abb. 6.8 (g) und (h) deutlich. Bei 100 K weichen die Simulationsergebnisse um bis zu 15% für das Modell 2B von der SZGL ab und werden unter Berücksichtigung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen mit dem Modell 2B+FH+3B auf −0,67% bis 2,2% verringert. Sowohl für den niedrigsten als auch den höchsten Druck reduziert das modifizierte Dreikörperpotential auf Abweichung von 0,12% bzw. 1,0% die Übereinstimmung der Simulationsdaten mit der SZGL. Bei 300 K weichen die Ergebnisse für das Modell 2B+FH+3B mit steigendem Druck von der SZGL ab, liegen aber immer innerhalb der Unsicherheit der SZGL. Bei 10 MPa zeigt sich mit einer Abweichung von −0,003% von der SZGL eine sehr gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten von Costa Gomes und Trusler [43] und Meier und Kabelac [166], die innerhalb von 0,005% bzw. 0,01% mit der SZGL übereinstimmen. Wie für die Dichte sind die Ergebnisse für die Schallgeschwindigkeit mit den Modellen 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod bei 10 MPa nahezu identisch. Bei 100 MPa wird die Übereinstimmung mit der SZGL von 0,47% auf −0,044% um etwa eine Größenordnung verbessert.

Die Abweichungen der Simulationsergebnisse für die anderen thermodynamischen Zustandsgrößen sind in Abb. 6.9 als Funktion des Drucks dargestellt und zeigen ähnliche Verläufe wie die oben diskutierten Eigenschaften. Sie betragen ohne Berücksichtigung nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen bis zu 25% im Flüssigkeitsgebiet und bis zu 4,4% im überkritischen Gebiet. Bei der isobaren Wärmekapazität muss wie für die isochore Wärmekapazität die Temperaturabhängigkeit des Idealanteils berücksichtigt werden. Die experimentellen Daten für c_p von Mamedov bei 100 K [157] stimmen bei den beiden niedrigsten Drücken 5 MPa und 10 MPa gut mit den Simulationsergebnissen überein, vgl. Abb. 6.9 (c). Die experimentellen Daten liegen zwischen 2,5% und 3,5% unter der SZGL. Mit steigendem Druck steigen ihre Abweichungen von der SZGL systematischen auf positive Werte an, während die Simulationsergebnisse unter der SZGL bleiben.

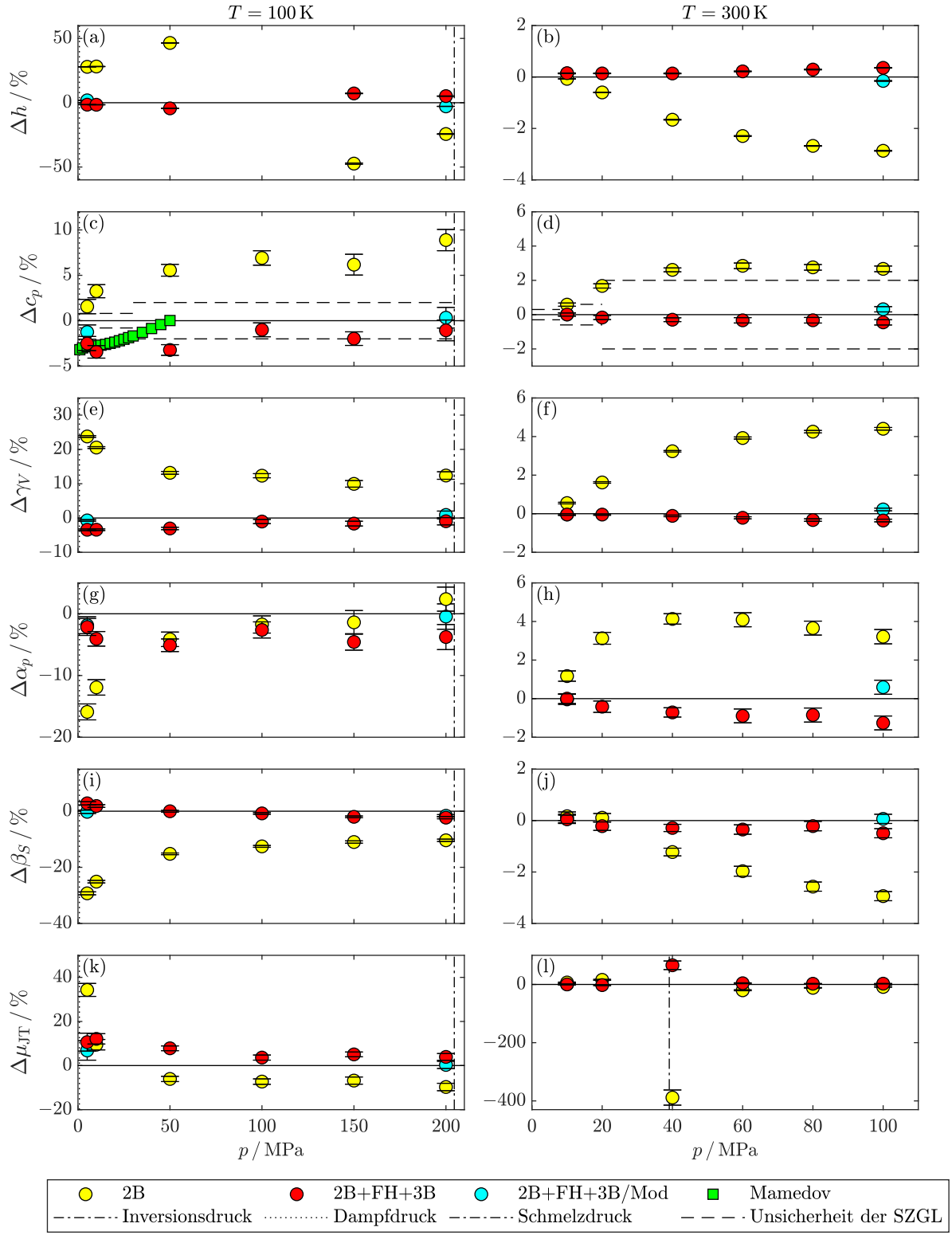


Abb. 6.9: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Stickstoff im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod und experimenteller Daten als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 100 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Span *et al.* (SZGL) [237]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse, dass mit *ab initio*-Paarpotentialen, nichtadditiven Dreikörperpotentialen, der Ewald-Summation zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte Simulationsdaten für thermodynamische Zustandsgrößen von Stickstoff generiert werden können, die eine hohe Übereinstimmung mit der SZGL und den genauesten experimentellen Daten aufweisen. Außerdem wird ersichtlich, dass bereits ein rudimentär erweitertes ATM-Dreikörperpotential die Qualität der Simulationsergebnisse gegenüber einem einfachen ATM-Dreikörperpotential wesentlich verbessert.

6.4 Ergebnisse für Kohlendioxid

Für Kohlendioxid wurden Simulationen mit 64, 80, 108, 128, 160, 216, 256 und 343 Teilchen im Flüssigkeitsgebiet bei 260 K und im überkritischen Gebiet bei 400 K mit den Modellen 2B und 2B+FH+3B durchgeführt. Jede Simulation verlief über 10^7 Zyklen. Die Ergebnisse der Simulationen mit kleinen Teilchenzahlen im Flüssigkeitsgebiet, die trotz Aufschmelzens der Startkonfiguration keinen reinen Flüssigkeitszustand simulierten, wurden nicht bei der Extrapolation ins thermodynamische Limit berücksichtigt. Die Simulationsergebnisse mit 64 und 80 Teilchen im überkritischen Gebiet zeigten bei hohen Drücken ebenfalls sehr starke Abweichungen von den Werten der Zustandsgleichung und fanden daher bei der Extrapolation ins thermodynamische Limit keine Berücksichtigung. Die Ergebnisse für alle berechneten thermodynamischen Zustandsgrößen sind als Funktion der inversen Teilchenzahl in Anhang G dargestellt. Die extrapolierten Werte sind in Anhang H in den Tab. H.14 und H.15 aufgeführt. Die Abweichungen der extrapolierten Werte und experimenteller Daten aus der Literatur von der Zustandsgleichung von Span und Wagner (SWZGL) [236] sind in den Abb. 6.10 und 6.11 über dem Druck aufgetragen.

Im Flüssigkeitsgebiet bei 5 MPa nahe der Siedelinie ist der Beitrag der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen mit nahezu 15% größer als bei jedem anderen simulierten Zustandspunkt aller vier untersuchten Fluide. Mit steigendem Druck nimmt der Einfluss ab, bleibt aber mit 5,6% bei 200 MPa sehr hoch. Mit dem Modell 2B+FH+3B gelingt es, Daten für die Dichte zu generieren, die über den gesamten Druckbereich zwischen −0,38% und −0,51% mit der SWZGL übereinstimmen. Die Simulationsergebnisse liegen etwas tiefer als die Zustandsgleichung und die experimentellen Daten von Gilgen *et al.* [89], Diller und Ball [55], Kirillin *et al.* [123], Klimeck [124] und Popov und Sayapov [210]. Die Daten von Gilgen *et al.*, Diller und Ball, Kirillin *et al.* und Klimeck stimmen innerhalb von 0,006%, 0,007%, 0,03% bzw. 0,04% mit der SWZGL überein. Die Werte von Popov und Sayapov liegen im Bereich niedriger Drücke nahe der Siedelinie −0,015% unter den Werten der SWZGL, nähern sich ihr mit steigendem Druck wieder auf 0,003% an und

weichen im Bereich 15 MPa bis 30 MPa ca. −0,08% von ihr ab. Auf der überkritischen Isothermen 400 K steigt der Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen von 1,6% bei 10 MPa auf ein Maximum von 11,6% bei 40 MPa an. Über diesen Druck hinaus nimmt der Einfluss wieder ab und beträgt 7% beim höchsten simulierten Druck von 100 MPa. Der Verlauf der Simulationsergebnisse für das Modell 2B zeigt ein Maximum bei 40 MPa, weil dieser Zustandspunkt nahe am kritischen Punkt liegt. Dieses Verhalten wurde auch für Argon auf den Isothermen 200 K und 250 K beobachtet. Bei 300 K für Stickstoff ist dieser Effekt aufgrund der größeren Entfernung vom kritischen Punkt nur sehr schwach und bei 420 K für Krypton gar nicht ausgeprägt. Die Simulationsergebnisse für das Modell 2B+FH+3B stimmen zwischen −0,02% bei 10 MPa und −0,18% bei 80 MPa mit der SWZGL überein und sind von vergleichbarer Genauigkeit wie die experimentellen Daten von Kirillin *et al.* [123], Michels und Michels [171] und Michels *et al.* [172], die weniger als 0,1% von der SWZGL abweichen. Die Daten von Kennedy [121] weichen bei 7,5 MPa um 0,55% von der SWZGL ab. Alle anderen Werte zeigen eine Übereinstimmung mit der SWZGL von ca. 0,2% auf.

Bei der Berechnung der Wärmekapazitäten muss die Temperaturabhängigkeit des Idealanteils beachtet werden. In dieser Arbeit wird hierfür die Gleichung von Span und Wagner [236] verwendet, die in Anhang C aufgeführt ist. Die Simulationsergebnisse für die isochoren Wärmekapazität für das Modell 2B weichen auf beiden Isothermen systematisch von den Werten der SWZGL ab. Auf der Isothermen 260 K im Flüssigkeitsgebiet zeigen sie eine konstante Abweichung von 5% bis 7% über den Druck. Auf der Isothermen 400 K im überkritischen Gebiet steigen die Abweichungen von 0,8% bei 10 MPa auf 3,5% bei 100 MPa. Mit Berücksichtigung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte stimmen die Simulationsergebnisse innerhalb von 1,3% bei 260 K und 0,4% bei 400 K mit der SWZGL überein.

Die Werte der isothermen Kompressibilität, die mit dem Modell 2B berechnet wurden, weichen auf der Isothermen 260 K bis zu −55% von der SWZGL ab. Bei 400 K durchlaufen die Abweichungen von der SWZGL einen Vorzeichenwechsel auf. Sie liegen dort zwischen 14% und −14%. Mit dem Modell 2B+FH+3B wird die Übereinstimmung wesentlich verbessert. Bei 5 MPa wird die Abweichung von −55% auf 1,2% reduziert. Die Ergebnisse für alle anderen simulierten Zustandspunkte stimmen mit Ausnahme des Zustandspunktes bei 100 MPa innerhalb von 0,5% mit der SWZGL überein.

Wie bei der Dichte und der isothermen Kompressibilität ist der Einfluss der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen auf die Schallgeschwindigkeit bei niedrigen Drücken im Flüssigkeitsgebiet am größten. Hier weichen die berechneten Werte für das Modell 2B um bis zu 33% von der SWZGL ab. Bei 200 MPa betragen die Abweichungen noch 6%. Die Ergebnisse für das Modell 2B+FH+3B stimmen wesentlich besser mit der SWZGL

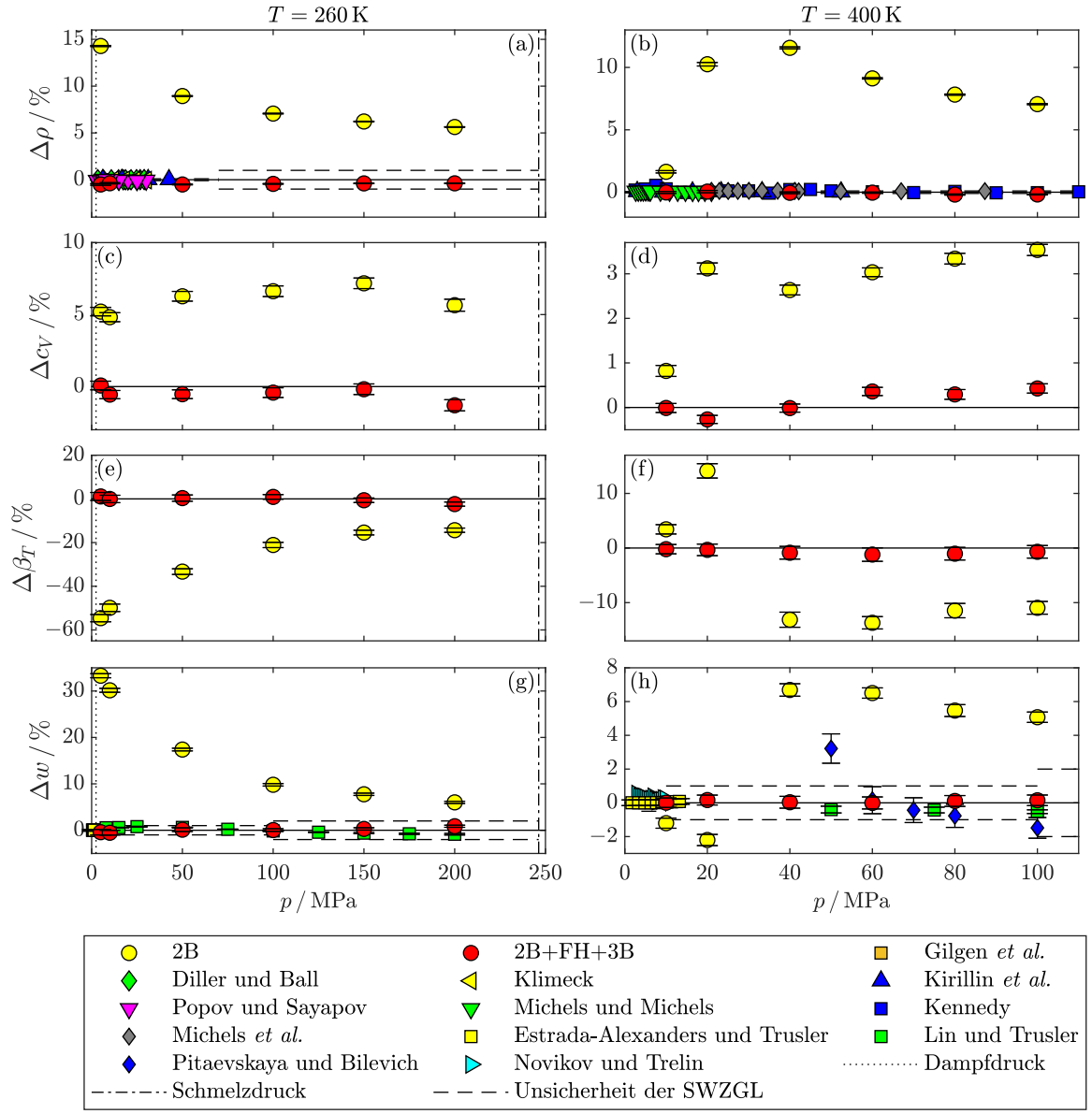


Abb. 6.10: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die Dichte, isochore Wärmekapazität, isotherme Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit von Kohlendioxid im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B und 2B+FH+3B und experimenteller Daten als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 260 K und 400 K von der Zustandsgleichung von Span und Wagner (SWZGL) [236]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

überein. Sie weichen nur zwischen −0,52% und 0,87% von ihr ab und liegen, wie die Abweichungen der experimentellen Daten von Lin und Trusler [142], stets innerhalb der Unsicherheit der SWZGL. Die Abweichungen der Daten von Lin und Trusler zeigen jedoch eine umgekehrte Abhängigkeit vom Druck als die Simulationsdaten. Während die Simulationsdaten bei niedrigen Drücken etwas unter der SWZGL liegen und bei höheren

Drücken eine positive Abweichung von der Zustandsgleichung aufweisen, liegen die Daten von Lin und Trusler bei niedrigen Drücken über der SWZGL und zeigen bei hohen Drücken negative Abweichungen von dieser. Die Beträge der Abweichungen der experimentellen Daten von Lin und Trusler liegen im selben Wertebereich wie die der Simulationsergebnisse. Auf der überkritischen Isothermen durchlaufen die Abweichungen der Werte der Schallgeschwindigkeit für das Modell 2B von der SWZGL wie die Abweichungen der Daten für die isotherme Kompressibilität einen Vorzeichenwechsel auf. Die Daten weichen zwischen −2,2% und 6,7% von der Zustandsgleichung ab. Die Ergebnisse für das Model 2B+FH+3B zeigen bei niedrigen Drücken eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Estrada-Alexanders und Trusler [74]. Ihre Daten stimmen innerhalb von 0,04% bis 10 MPa mit der SWZGL überein. Die Abweichung des Simulationsergebnisses von der SWZGL bei 10 MPa beträgt 0,019%. Die experimentellen Daten von Novikov und Trelin [193] weisen mit Abweichungen zwischen 0,1% und 0,5% um mehr als eine Größenordnung höhere Abweichungen von den Ergebnissen und der SWZGL auf als die Simulationsergebnisse und die experimentellen Daten von Estrada-Alexanders und Trusler. Bei höheren Drücken stimmen die Simulationsergebnisse innerhalb von 0,15% mit der SWZGL überein. In diesem Druckbereich liegen experimentelle Daten von Lin und Trusler [142] und Pitaevskaya und Bilevich [209] vor. Die Daten von Lin und Trusler weichen mit −0,3% bis −0,5% etwas stärker als die Simulationsergebnisse von der SWZGL ab. Von Pitaevskaya und Bilevich wurden Messungen bei hohen Drücken bis zu 450 MPa durchgeführt. Ihre Daten weisen eine größere Unsicherheit auf und weichen zwischen 3,2% und −2,0% von der SWZGL ab.

Die Abweichungen der anderen berechneten Zustandsgrößen betragen für das Modell 2B bis zu 51% bei 260 K und bis zu 24% bei 400 K. Mit dem Modell 2B+FH+3B werden sie wesentlich reduziert. Die Simulationsergebnisse stimmen auf beiden Isothermen, mit Ausnahme der beiden Werte des Joule−Thomson-Koeffizienten nahe der Inversionspunkte, innerhalb von 1% bis 4% mit der SWZGL überein.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass auch für Kohlendioxid, dessen Molekül eine größere Elongation und eine stärkere Polarisierbarkeit als das Stickstoffmolekül besitzt, mit sehr genauen *ab initio*-Paar- und nichtadditiven Dreikörperpotentialen und Korrekturen für Quanteneffekte Simulationsdaten für thermodynamische Zustandsgrößen generiert werden können, die eine hohe Übereinstimmung mit der SWZGL und den genauesten experimentellen Daten aufweisen. Außerdem wird deutlich, dass trotz der intramolekularen Ausdehnung von Kohlendioxid die Berechnung der Korrekturen für große Reichweiten mit gemittelten Koeffizienten des *ab initio*-Paarpotentials durchgeführt werden kann. Darüber hinaus belegen die Ergebnisse, dass die Wolf-Summation zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen eine valide Alternative zur Ewald-Summation darstellt.

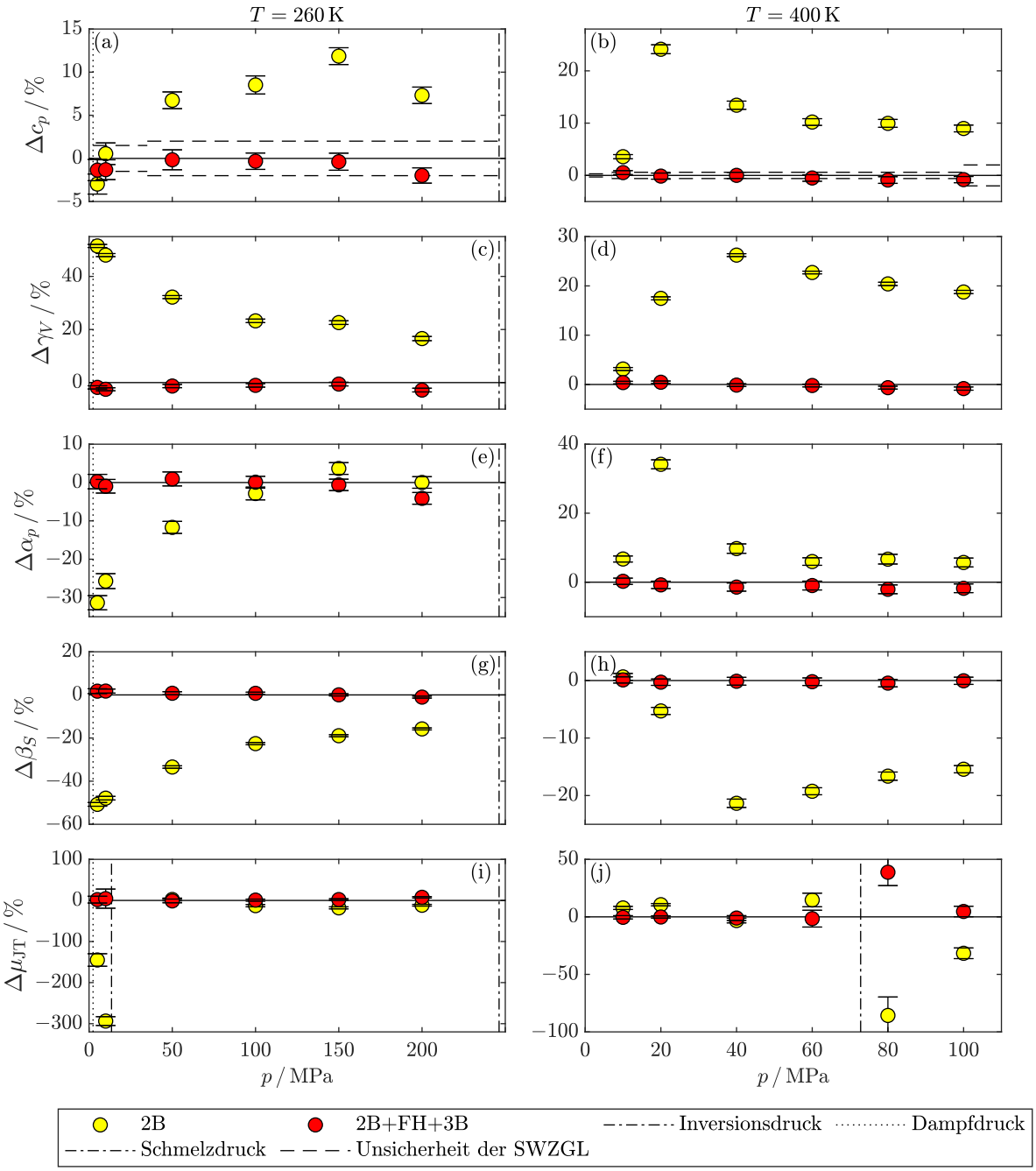


Abb. 6.11: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Kohlendioxid im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B und 2B+FH+3B als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 260 K und 400 K von der Zustandsgleichung von Span und Wagner (SWZGL) [236]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

7 Simulation des Verdampfungsgleichgewichts

Zusätzlich zu den Simulationen zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften im einphasigen Zustandsgebiet wurden für die beiden Edelgase Krypton und Argon Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts mit der NpT + Testteilchenmethode durchgeführt. Neben dem Dampfdruck und der Siede- und Taudichte wurden darüber hinaus auch Werte der anderen Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie berechnet. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird zunächst die NpT + Testteilchenmethode und die Erweiterung für die Berechnung der anderen Zustandsgrößen beschrieben. Danach werden die Ergebnisse für Krypton und Argon vorgestellt und diskutiert.

7.1 Die NpT + Testteilchenmethode

Zur Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten existiert eine Vielzahl an Verfahren, die in direkte und indirekte Methoden unterschieden werden können. Bei der direkten Methode werden die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen gemeinsam in einer Simulationsbox simuliert und sind durch einen Grenzflächenbereich voneinander getrennt. Mit der direkten Methode können sowohl die Effekte im Grenzflächenbereich als auch die Eigenschaften der koexistierenden Phasen berechnet werden [96]. Die direkten Verfahren ermöglichen außerdem die Simulationen mit flüssigen Phasen hoher Dichten, die bei anderen Methoden, bei denen Partikel in die flüssige Phase eingefügt werden, schwierig sind. Nachteilig ist die benötigte große Teilchenzahl, die zusammen mit der langsamen Gleichgewichtseinstellung im Grenzflächenbereich für lange Simulationen sorgt [96]. Eine andere Methode zur direkten Simulation des Gleichgewichts ohne Phasengrenzbereich ist die Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode (GEMC), die von Panagiotopoulos *et al.* [200–202] entwickelt wurde. Die Simulation wird in zwei separaten Boxen durchgeführt, die miteinander im thermodynamischem Gleichgewicht stehen. Sie ist in der einfachen Form für Simulationen bis zu mäßigen Dichten der flüssigen Phase geeignet und kann leicht auf Gemische angewendet werden [96]. In der ursprünglichen Form von Panagiotopoulos ist die Kenntnis des chemischen Potentials der koexistierenden Phasen nicht erforderlich und wird in der Simulation nicht bestimmt. Die Erweiterung der Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode mit Berechnung des chemischen Potentials wurde von Smit und

Frenkel beschrieben [233]. Simulationen mit der Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode mit *ab initio*-Paarpotentialen und ATM-Dreikörperpotentialen wurden von Leonhard und Deiters für Neon, Argon und Stickstoff durchgeführt [138,139]. Nguyen und Pham führten Simulationen für n-Pentane und Sauerstoff durch [189, 190] und Pham und Deiters simulierten mit der GEMC-Methode die Verdampfungsgleichgewichte von Wasserstoff und Fluor [207]. Von diesen wurden Simulationsdaten für den Dampfdruck, die Verdampfungsenthalpie und die Siede- und Taudichte aber keine Werte für thermodynamische Zustandsgrößen zweiter Ordnung auf der Siede- und Taulinie berechnet. Im Gegensatz zu den direkten Methoden sind die indirekten Methoden dadurch charakterisiert, dass das chemische Potential stets berechnet wird, um es bei der Ermittlung der Zustandspunkte, die im Gleichgewicht stehen, zu nutzen [96]. Neben der erzwungenen Monte-Carlo-Methode von Hansen und Verlet [104], der großkanonischen Monte-Carlo-Methode von Adams [5, 6], der Verwendung von Störungstheorien [9, 79, 80, 126, 239, 274] oder der Methode der thermodynamischen Integration [224] kann die Testteilchenmethode von Widom [276] zur indirekten Bestimmung des Verdampfungsgleichgewichts verwendet werden. Bei der Testteilchenmethode können die Simulationen entweder im NVT- oder im NpT-Ensemble durchgeführt werden. Das isotherm-isobare Ensemble bietet die Vorteile, dass die Dichtefluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes realitätsnäher dargestellt werden und Finite-Size-Effekte schwächer ausgeprägt sind.

Bei der Testteilchen-Methode von Widom [276] wird der residuelle Anteil des chemischen Potentials μ_{res} durch Einfügeversuche eines zusätzlichen Teilchens in das simulierte System ermittelt. Das chemische Potential ergibt sich durch

$$\mu_{\mathrm{res}} = -k_{\mathrm{B}}T \ln \left\langle \exp(-\beta U) \right\rangle , \tag{7.1}$$

wobei die spitze Klammer eine Mittelwertbildung über alle Einfügeversuche beschreibt. Für jedes eingefügte Teilchen wird die Wechselwirkungsenergie U mit den N anderen Teilchen berechnet. In der ursprünglichen Form ist die Methode im kanonischen Ensemble anwendbar. Die Testteilchenmethode wurde von Sindzingre *et al.* auf das isotherm-isobare Ensemble übertragen [232]. In dem Ausdruck für das chemische Potential

$$\mu_{\mathrm{res}} = -k_{\mathrm{B}}T \ln \left[\frac{\langle V \exp(-\beta U) \rangle}{\langle V \rangle} \right] \tag{7.2}$$

tritt auch das Volumen des Systems auf, das im NpT-Ensemble fluktuiert. In dieser Arbeit wird Gl. (7.2) verwendet. Das chemische Potential berechnet sich gemäß

$$\mu = \mu_{\mathrm{id}} + \mu_{\mathrm{res}} = k_{\mathrm{B}}T \ln \rho - \frac{3}{2} k_{\mathrm{B}}T \ln \left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}{h^2} \right) + \mu_{\mathrm{res}}. \tag{7.3}$$

Bei der NpT + Testteilchenmethode von Möller und Fischer zur Simulation von Verdampfungsgleichgewichten [179] wird je ein Zustandspunkt in geringer Entfernung von der Siede- und Taulinie im einphasigen Flüssigkeits- und Gasgebiet simuliert. Die Lage des Verdampfungsgleichgewichts wird anschließend im μ-p-Diagramm bestimmt. Dazu wird das chemische Potential als Funktion des Drucks in der Nähe der simulierten Zustände durch eine Taylorreihe approximiert. Die Taylorreihen bilden den Gas- und Flüssigkeitsast der Zustandsgleichung. Der Schnittpunkt der beiden Äste liefert den Dampfdruck und das chemische Potential im Phasengleichgewicht. Möller und Fischer begrenzten die Taylorreihen zunächst auf die linearen Terme. Lotfi *et al.* erweitert die Taylorreihen um die Terme zweiter Ordnung [145]. Die beiden Äste werden im Gasgebiet (Index g) durch die Gleichung

$$\mu_\mathrm{g}(p) = \mu_\mathrm{g0,id} + \mu_\mathrm{g0,res} + \left(\frac{\partial \mu_\mathrm{g0}}{\partial p_\mathrm{g0}}\right)_T (p - p_\mathrm{g0}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_\mathrm{g0}}{\partial p_\mathrm{g0}^2}\right)_T (p - p_\mathrm{g0})^2 \tag{7.4}$$

und im Flüssigkeitsgebiet (Index f) durch

$$\mu_\mathrm{f}(p) = \mu_\mathrm{f0,id} + \mu_\mathrm{f0,res} + \left(\frac{\partial \mu_\mathrm{f0}}{\partial p_\mathrm{f0}}\right)_T (p - p_\mathrm{f0}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_\mathrm{f0}}{\partial p_\mathrm{f0}^2}\right)_T (p - p_\mathrm{f0})^2 \tag{7.5}$$

approximiert, wobei der Index 0 die Größen an den simulierten Zustandspunkten im Gas- und Flüssigkeitsgebiet kennzeichnet.

Mit den thermodynamischen Beziehungen im NpT-Ensemble aus Abschnitt 2.3 können die Ableitungen des chemischen Potentials nach dem Druck umgeformt werden. Bei reinen Fluiden ist das chemische Potential $\mu = g$ gleich der Gibbs-Funktion pro Teilchen. Damit erhält man für die erste und zweite Ableitung des chemischen Potentials nach dem Druck die Zusammenhänge

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho} \tag{7.6}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N}\frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\beta_T}{\rho}, \tag{7.7}$$

wobei Gl. (2.44) und Gl. (2.46) genutzt wurden. Mit der Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht

$$\mu_\mathrm{g}(p_s) \stackrel{!}{=} \mu_\mathrm{f}(p_s) \tag{7.8}$$

folgt der Dampfdruck p_s als Lösung der quadratischen Gleichung

$$k_\mathrm{B}T\ln\rho_\mathrm{g0}+\mu_\mathrm{g0,res}+\frac{1}{\rho_\mathrm{g0}}\left(p_s-p_\mathrm{g0}\right)-\frac{1}{2}\frac{\beta_{T\mathrm{g0}}}{\rho_\mathrm{g0}}\left(p_s-p_\mathrm{g0}\right)^2$$

$$=k_\mathrm{B}T\ln\rho_\mathrm{f0}+\mu_\mathrm{f0,res}+\frac{1}{\rho_\mathrm{f0}}\left(p_s-p_\mathrm{f0}\right)-\frac{1}{2}\frac{\beta_{T\mathrm{f0}}}{\rho_\mathrm{f0}}\left(p_s-p_\mathrm{f0}\right)^2. \tag{7.9}$$

Möller und Fischer weisen darauf hin, dass die Unsicherheit des berechneten chemischen Potentials mit sinkender Temperatur im Flüssigkeitsgebiet stark zunimmt [179]. Lotfi *et al.* haben darüber hinaus festgestellt, dass der berechnete Dampfdruck nur wenig von der ersten und zweiten Ableitung des chemischen Potentials nach dem Druck, sondern maßgeblich vom Wert des chemischen Potentials im Flüssigkeitsgebiet $\mu_\mathrm{f0,id}+\mu_\mathrm{f0,res}$ abhängt [145]. Die Verläufe der Extrapolationsäste im Flüssigkeitsgebiet sind aufgrund der hohen Dichte und sehr geringen isothermen Kompressibilität nahezu waagerecht, sodass der Wert des chemischen Potentials den Schnittpunkt mit dem Gasast am meisten beeinflusst. Mit dem berechneten Dampfdruck p_s werden anschließend die Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie durch lineare Extrapolation ausgehend von den Werten auf den simulierten Zustandspunkten im Gas- und Flüssigkeitsgebiet bestimmt. Beispielsweise werden die Dichte und die spezifische Enthalpie auf der Siede- und Taulinie mit den Ausdrücken

$$\rho'=\rho_\mathrm{f0}+\left(\frac{\partial\rho_\mathrm{f0}}{\partial p_\mathrm{f0}}\right)_T\left(p_s-p_\mathrm{f0}\right), \qquad \rho''=\rho_\mathrm{g0}+\left(\frac{\partial\rho_\mathrm{g0}}{\partial p_\mathrm{g0}}\right)_T\left(p_s-p_\mathrm{g0}\right), \tag{7.10}$$

$$h'=h_\mathrm{f0}+\left(\frac{\partial h_\mathrm{f0}}{\partial p_\mathrm{f0}}\right)_T\left(p_s-p_\mathrm{f0}\right), \qquad h''=h_\mathrm{g0}+\left(\frac{\partial h_\mathrm{g0}}{\partial p_\mathrm{g0}}\right)_T\left(p_s-p_\mathrm{g0}\right) \tag{7.11}$$

berechnet. Die NpT + Testteilchenmethode nach Möller und Fischer mit der Erweiterung von Lotfi *et al.* bildet den Ausgangspunkt für die Simulation des Verdampfungsgleichgewichts von Krypton und Argon in dieser Arbeit.

Wie von Lotfi *et al.* [145] beschrieben, kann der Gasast auch durch eine Virialzustandsgleichung beschrieben werden. Dann entfällt die Simulation im Gasgebiet. In dieser Arbeit wurden die sehr genauen Virialzustandsgleichungen von El Hawary *et al.* [64] für Krypton und Jäger *et al.* [118] für Argon verwendet. Damit ergibt sich für den Dampfdruck die Gleichung

$$\mu_\mathrm{g,VZGL}(p_s)\stackrel{!}{=}\mu_\mathrm{f0,id}+\mu_\mathrm{f0,res}+\left(\frac{\partial\mu_\mathrm{f0}}{\partial p_\mathrm{f0}}\right)_T\left(p_s-p_\mathrm{f0}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mu_\mathrm{f0}}{\partial p_\mathrm{f0}^2}\right)_T\left(p_s-p_\mathrm{f0}\right)^2. \tag{7.12}$$

Die Lösung für den Dampfdruck wird numerisch mit dem Sekantenverfahren bestimmt.

Die Zustandsgrößen auf der Taulinie werden direkt mit dem berechneten Dampfdruck p_s als Lösungen der VZGL ermittelt, z. B.

$$\rho'' = \rho_{\mathrm{g,VZGL}}(p_s), \qquad h'' = h_{\mathrm{g,VZGL}}(p_s) \qquad \text{und} \qquad w'' = w_{\mathrm{g,VZGL}}(p_s). \tag{7.13}$$

Mit der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode und der allgemeinen Gleichung für Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung im NpT-Ensemble, Gl. (2.60), können auch Ausdrücke für die ersten und zweiten Ableitungen der thermodynamischen Zustandsgrößen zweiter Ordnung nach dem Druck ermittelt werden. Die Ausdrücke zur Berechnung der ersten und zweiten Ableitungen der Zustandsgrößen nach dem Druck aus Phasenraumfunktionen sind in den Tab. B.11 und B.12 aufgeführt. Die Gleichungen zur Berechnung der Phasenraumfunktionen aus Ensemblemittelwerten sind bis zur vierter Ordnung für gemischte und reine Ableitungen nach dem Druck für klassische und temperaturabhängige Potentiale in Tab. B.13 tabelliert. Mit den Gleichungen in den Tab. B.11 - B.13 können alle thermodynamischen Zustandsgleichungen auf der Siedelinie berechnet werden. Beispielsweise wird die Schallgeschwindigkeit auf der Siedelinie mit der Gleichungen

$$w' = w_{\mathrm{f0}} + \left(\frac{\partial w_{\mathrm{f0}}}{\partial p_{\mathrm{f0}}}\right)_T (p_s - p_{\mathrm{f0}}) \tag{7.14}$$

bei linearer Extrapolation und mit

$$w' = w_{\mathrm{f0}} + \left(\frac{\partial w_{\mathrm{f0}}}{\partial p_{\mathrm{f0}}}\right)_T (p_s - p_{\mathrm{f0}}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 w_{\mathrm{f0}}}{\partial p_{\mathrm{f0}}^2}\right)_T (p_s - p_{\mathrm{f0}})^2 \tag{7.15}$$

bei quadratischer Extrapolation ermittelt.

Die NpT + Testteilchenmethode zur Simulation des Verdampfungsgleichgewichts und Bestimmung von Siede- und Taugrößen wird in dieser Arbeit weiterentwickelt und in die bereits in Abschnitt 4.3 beschriebene Vorgehensweise zur Berechnung von thermodynamischen Zustandsgrößen und deren Unsicherheiten im thermodynamischen Limit eingebettet. Ein Ablaufplan zur Berechnung des Dampfdrucks und beliebiger thermodynamischer Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie mit der weiterentwickelten NpT + Testteilchenmethode ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt werden Monte-Carlo-Simulationen für m verschiedene Teilchenzahlen für die ausgewählten Zustandspunkte im Flüssigkeitsgebiet in der Nähe der Siedelinie durchgeführt. Jede Simulation liefert Werte für die Zustandsgrößen, ihre Ableitungen nach dem Druck und das chemische Potential sowie die zugehörigen Unsicherheiten. Anschließend werden die thermodynamischen Zustandsgrößen und die Ableitungen nach dem Druck mit der Monte-Carlo-Methode aus dem GUM [120] ins thermodynamische Limit extrapoliert. Die GUM-Monte-Carlo-Methode wird ein weiteres Mal angewendet, um den Dampfdruck und seine

Unsicherheit zu ermitteln. Die Monte-Carlo-Methode verläuft erneut über $M = 10^6$ Zyklen. Dabei werden in jedem Zyklus die extrapolierten Werte der Dichte, der isothermen Kompressibilität und des chemischen Potentials des Zustandspunktes im Flüssigkeitsgebiet zufällig gemäß einer Gauß-Verteilung mit der Standardunsicherheit als Standardabweichung variiert. Das Ergebnis für den Dampfdruck ergibt sich als Mittelwert der in den M Zyklen berechneten Werte. Mit einer dritten Durchführung der GUM-Monte-Carlo-Methode werden die Zustandsgrößen auf der Siede-und Taulinie bestimmt, indem wieder in $M = 10^6$ Zyklen der zuvor bestimmte Dampfdruck sowie für die Bestimmung der Zustandsgrößen auf der Siedelinie die extrapolierten Werte der thermodynamischen Zustandsgrößen im Flüssigkeitsgebiet und ihre Ableitungen nach dem Druck gemäß einer Gauß-Verteilung mit der Standardunsicherheit als Standardabweichung zufällig variiert und in die Taylorreihen, vgl. exemplarisch Gl. (7.14) und (7.15), eingesetzt werden. Die Werte der Zustandsgrößen auf der Taulinie werden mit der Virialzustandsgleichung ermittelt, indem die zufällig variierten M Werte des zuvor bestimmten Dampfdrucks in diese eingesetzt werden. Die endgültigen Werte der Zustandsgrößen und ihre Unsicherheiten auf der Siede- und Taulinie ergeben sich als Mittelwerte über die M Zyklen und deren Standardabweichungen.

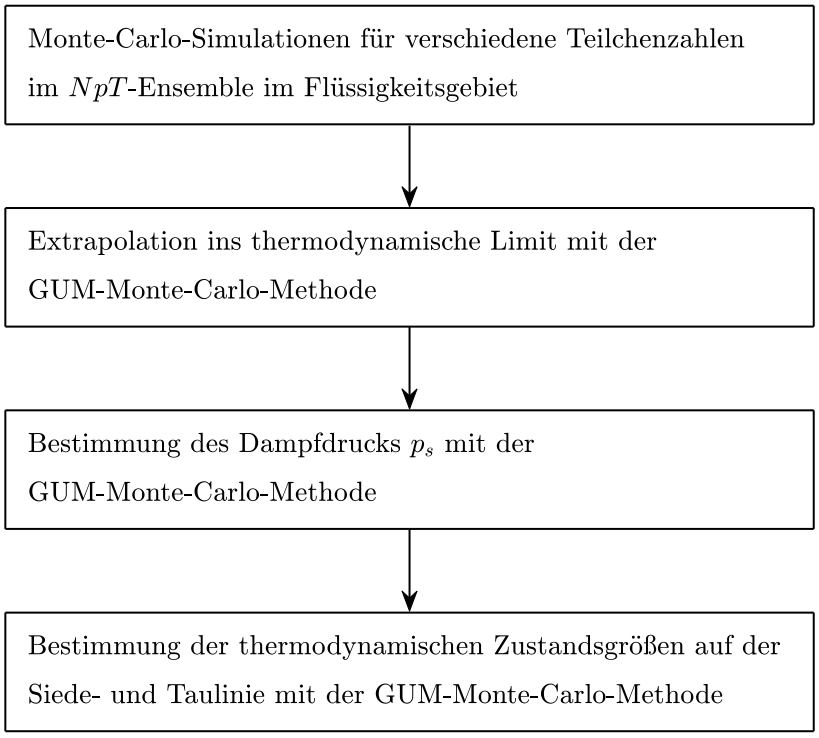


Abb. 7.1: Schematischer Ablauf zur Berechnung des Dampfdrucks und thermodynamischer Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie mit der weiterentwickelten NpT + Testteilchenmethode.

7.2 Ergebnisse für Krypton und Argon

Die Simulationen zur Bestimmung des Verdampfungsgleichgewichts wurden nur mit dem genauesten Modell 2B+FH+3B durchgeführt. Für Krypton wurden sieben, für Argon sechs Temperaturen zwischen dem Triplepunkt und dem kritischen Punkt gewählt. Die Simulationen wurden bei jeder Temperatur jeweils mit 128, 160, 216, 256 und 500 Teilchen durchgeführt. Im Bereich niedriger Temperaturen wurden die Startkonfigurationen vor der eigentlichen Simulation durch eine kurze Simulation bei einer höheren Temperatur aufgeschmolzen.

Da das chemische Potential direkt in die Berechnung für den Dampfdruck einfließt, sind die Ergebnisse für das chemische Potential von Argon als Funktion der inversen Teilchenzahl in Abb. 7.2 exemplarisch dargestellt. Die Daten streuen stark, werden aber durch die jeweils angepasste Regressionsgerade im Rahmen ihrer Unsicherheit beschrieben. Die extrapolierten Werte stimmen sehr gut mit der TZGL überein. Bei hohen Temperaturen ist die Abhängigkeit von der Teilchenzahl stärker ausgeprägt. Die Abweichungen von der TZGL nehmen dort zu. Bei der Testteilchenmethode zur Bestimmung des residuellen chemischen Potentials werden pro Zyklus N Einfügeversuche an einer jeweils durch Zufallszahlen generierten Position zwischen den N Teilchen durchgeführt. Bei Simulationen mit kleinen Teilchenzahlen werden bei dieser Vorgehensweise weniger Einfügeversuche durchgeführt, sodass eine größere Unsicherheit des residuellen chemischen Potentials resultiert. Aus diesem Grund wurde die Zyklenzahl beginnend mit 1×10^7 Zyklen für 500 Teilchen bis zu 8×10^7 Zyklen für 128 Teilchen sukzessive erhöht, damit die Unsicherheit des chemischen Potentials für alle Teilchenzahlen etwa gleich groß ist. Die Unsicherheit ist bei tiefen Temperaturen größer als bei hohen Temperaturen, was zuvor auch von Möller und Fischer beobachtet wurde [179]. Mit den extrapolierten Werten wurden die Flüssigkeitsäste $\mu(p)$ der Isothermen konstruiert. Diese sind zusammen mit dem Verlauf des chemischen Potentials im Gasgebiet, das mit den VZGL beschrieben wird, in den Abb. 7.3 und 7.4 für Krypton und Argon über den Druck dargestellt.

Bei beiden Fluiden liegt der Schnittpunkt der beiden Äste bei allen betrachteten Temperaturen sehr nahe am Dampfdruck, der mit der Zustandsgleichung berechnet wird, aber stets etwas über diesem. Dieser Unterschied nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei Krypton stärker ausgeprägt, da das nichtadditive EATM-Dreikörperpotential nicht so genau ist wie das nichtadditive *ab initio*-Dreikörperpotential für Argon. Darüber hinaus ist insbesondere für die Verläufe bei niedrigen Temperaturen, vgl. Abb. 7.3 (a) und (b) sowie Abb. 7.4 (a), ersichtlich, dass sich die Schnittpunkte der Äste stark verschieben, wenn das chemische Potential innerhalb seiner Unsicherheit variiert wird. Dieses Verhalten wurde bereits von Lotfi *et al.* [145] beobachtet.

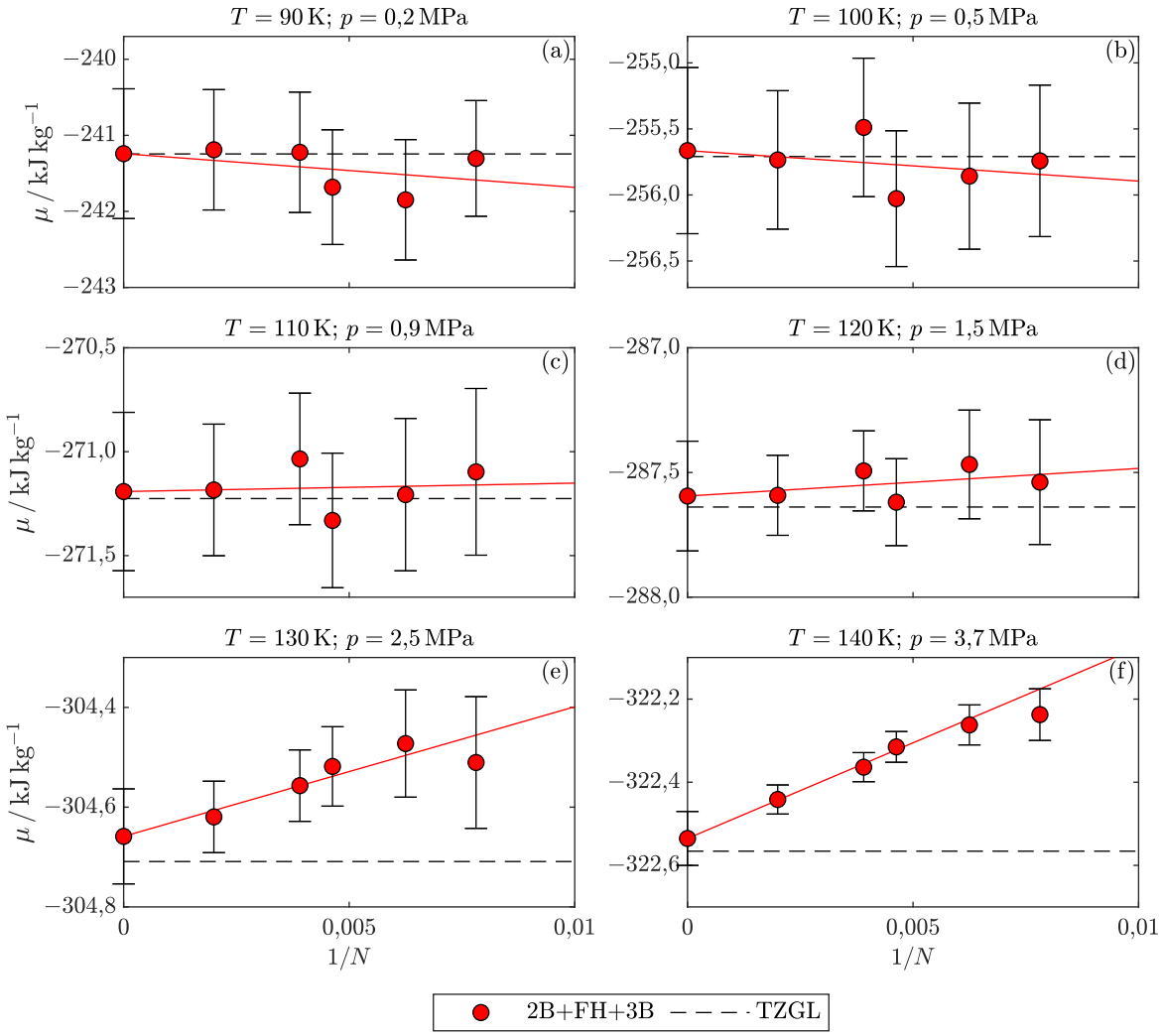


Abb. 7.2: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für das chemische Potential μ von Argon für verschiedene Zustandspunkte im Flüssigkeitsgebiet nahe des Dampfdrucks als Funktion der inversen Teilchenzahl für das Modell 2B+FH+3B.

In Abb. 7.5 sind die prozentualen Abweichungen des Dampfdrucks, der spezifischen Verdampfungsenthalpie $\Delta h_V = h'' - h'$, den Siede- und Tauwerten der Dichte und Schallgeschwindigkeit für Krypton und Argon und experimenteller Daten für diese Größen von der LSZGL bzw. TZGL dargestellt. Bei Argon wurden bei den beiden höchsten Temperaturen die Zustandsgrößen auf der Siedelinie durch lineare und quadratische Extrapolation zur Siedelinie, vgl. exemplarisch Gl. (7.14) und Gl. (7.15), bestimmt. Aufgrund der starken Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes und der damit steigenden Unsicherheit der Zustandsgrößen, die höhere Ableitungen des thermodynamischen Potentials enthalten, wurde für die zweiten Ableitungen der Zustandsgrößen nach dem Druck keine Extrapolation ins thermodynamische Limit durchgeführt, sondern die Werte der Simulation mit 500 Teilchen verwendet. Die Simulationsergebnisse für den Dampfdruck, das chemische

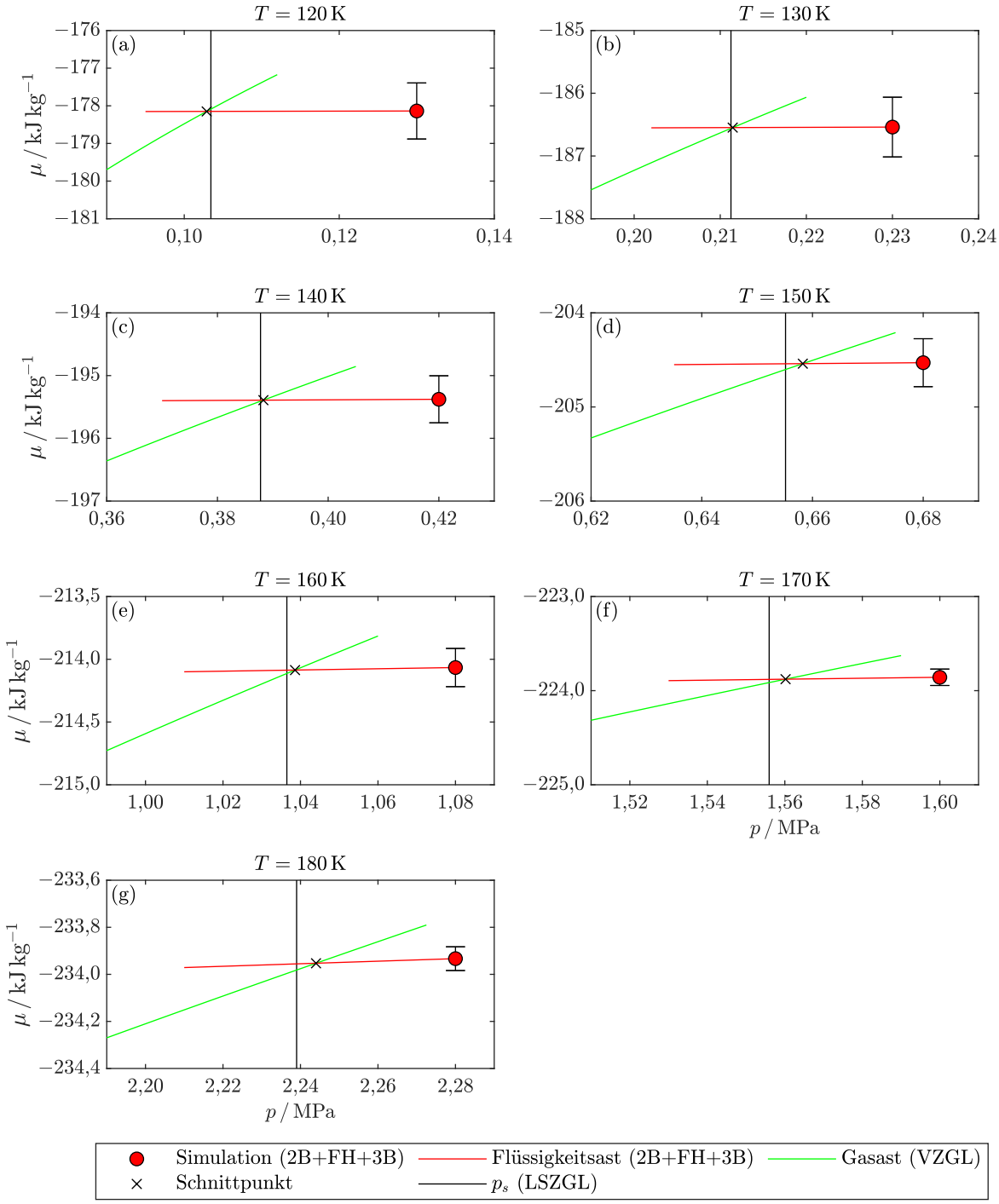


Abb. 7.3: Ergebnisse der Simulationen im Flüssigkeitsgebiet für das chemische Potential μ und die Verläufe der Flüssigkeitsäste, die aus den Simulationsergebnissen mit dem Modell 2B+FH+3B bestimmt wurden und der Gasäste, die mit der VZGL berechnet wurden, von Krypton im μ-p-Diagramm für alle simulierten Temperaturen. Die Schnittpunkte der beiden Äste liefern den Dampfdruck p_s.

Potential, die Verdampfungsenthalpie und die Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie für Krypton und Argon sind für alle simulierten Temperaturen in Anhang H tabelliert.

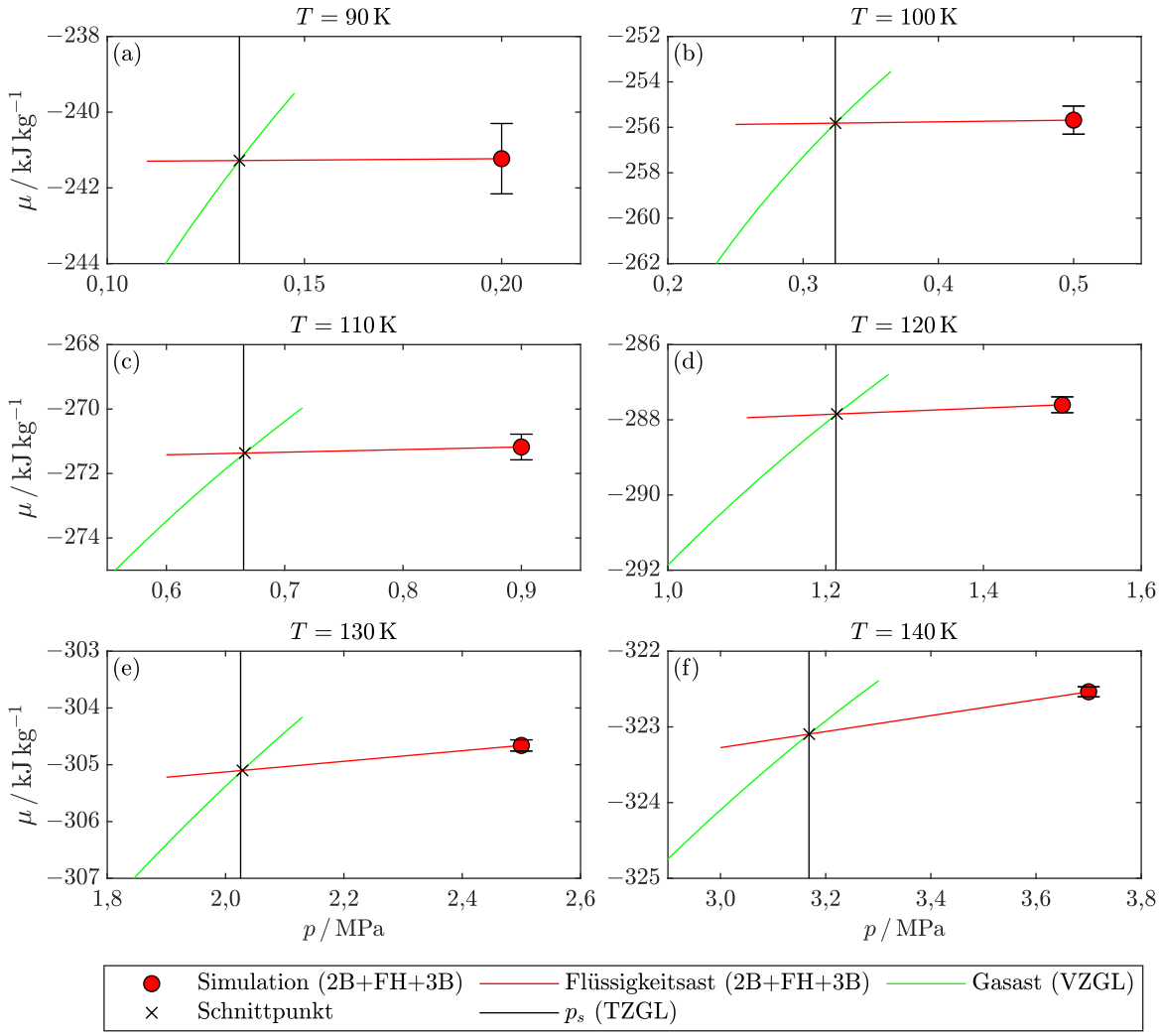


Abb. 7.4: Ergebnisse der Simulationen im Flüssigkeitsgebiet für das chemische Potential μ und die Verläufe der Flüssigkeitsäste, die aus den Simulationsergebnissen mit dem Modell 2B+FH+3B bestimmt wurden und der Gasäste, die mit der VZGL berechnet wurden, von Argon im μ-p-Diagramm für alle simulierten Temperaturen. Die Schnittpunkte der beiden Äste liefern den Dampfdruck p_s.

Die Daten für den Dampfdruck von Krypton in der Nähe des Tripelpunktes liegen ca. 0,25% unter der LSZGL. Mit steigender Temperatur wandern die Abweichungen ins Positive und betragen für die höchste simulierte Temperatur von 180 K 0,30%. Die experimentellen Daten von Michels *et al.* [175] stimmen über den gesamten Temperaturbereich mit Ausnahme der unmittelbaren Nähe zur kritischen Temperatur innerhalb von 0,10% mit der LSZGL überein. Die Daten von Theeuwes und Bearman [252] weichen dagegen bei niedrigen Temperaturen mit bis zu 0,42% stärker als die Simulationsergebnisse von der LSZGL ab. Bei hohen Temperaturen verringern sich die Abweichungen und stimmen innerhalb von 0,08% mit der LSZGL überein. Es fällt auf, dass die Unsicherheiten der berechneten Dampfdrücke bei niedrigen Temperaturen stark zunehmen. Dies hat zwei Ur-

sachen. Zum einen pflanzt sich die hohe Unsicherheit des chemischen Potentials bei tiefen Temperaturen in die Unsicherheit bei der Bestimmung des Schnittpunktes des Gas- und Flüssigkeitsastes fort. Eine Reduzierung dieses Effektes ist nur durch eine Verringerung der Unsicherheit des chemischen Potentials mit wesentlich längeren Simulationen möglich. Zum anderen nimmt der Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen sehr geringe absolute Werte an. Daher führen schon kleine absolute zu sehr großen relativen Unsicherheiten.

Dasselbe Verhalten zeigen auch die Unsicherheiten der Dampfdruckdaten für Argon. Die Abweichungen der berechneten Dampfdrücke von der TZGL sind jedoch kleiner und systematischer als bei Krypton. Die Abweichungen sind stets positiv und liegen über den gesamten Temperaturbereich innerhalb von 0,11%. Bei der höchsten Temperatur 140 K nimmt die Unsicherheit des Dampfdrucks wieder zu, da die Unsicherheiten der Dichte und der isothermen Kompressibilität an diesem simulierten Zustandspunkt aufgrund der Nähe zum kritischen Punkt sehr hoch sind und in Folge dessen die Unsicherheit des Schnittpunktes im μ-p-Diagramm auch sehr hoch ist. Die experimentellen Daten von Gilgen *et al.* [91], die in die Optimierung der TZGL eingeflossen sind, weichen weniger als 0,007% von der TZGL ab. Von Chen *et al.* [40] liegen experimentelle Daten bei niedrigen Temperaturen vor. Ihre Abweichungen von bis zu 0,10% von der TZGL liegen in derselben Größenordnung wie die der Simulationsergebnisse.

Mit den extrapolierten Werten der Enthalpie auf der Siede- und Taulinie kann die Verdampfungsenthalpie berechnet werden. Bei Krypton fallen die Abweichungen von ca. 0,78% bei 120 K bis zu ca. 0,15% bei 180 K. Die großen Abweichungen in der Nähe des Tripelpunktes sind wahrscheinlich auf das EATM-Dreikörperpotential zurückzuführen, das die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen nicht so genau wie das *ab initio*-Dreikörperpotential für Argon beschreibt. Daher ist die Tendenz bei Argon weniger stark ausgeprägt. Die Abweichungen liegen hier zwischen 0,67% bei 90 K und 0,30% bei 140 K, wenn linear auf die Siedelinie extrapoliert wird. In der Nähe des kritischen Punktes können die Ergebnisse mit der quadratischen Extrapolation verbessert werden. Damit gelingt es, bei 140 K die Abweichung der spezifischen Verdampfungsenthalpie von der TZGL um 0,13% gegenüber der linearen Extrapolation zu verringern. Bei 130 K ist die Verbesserung dagegen sehr klein. Die großen Unsicherheiten bei den höchsten Temperaturen liegen erneut in den starken Fluktuationen in der Nähe zum kritischen Punkte begründet. Die Simulationsdaten von Leonhard und Deiters [138], die durch Monte-Carlo-Simulationen im Gibbs-Ensemble mit einem *ab initio*-Paarpotential und einem ATM-Dreikörperpotential für Argon berechnet wurden, zeigen Abweichungen zwischen −0,8% bei 85 K und 3,6% bei 145 K von der TZGL und weisen große Unsicherheiten auf.

Die Verläufe der Abweichungen der Taudichten von der LSZGL bzw. TZGL spiegeln aufgrund ihrer Bestimmung mit der VZGL qualitativ die Verläufe der Abweichungen des

Dampfdrucks wider und liegen für Krypton innerhalb von 0,40% und für Argon innerhalb von 0,11%. Die Übereinstimmung mit der LSZGL ist damit für Krypton wesentlich besser als die experimentellen Daten von Mathias *et al.* [160], die bis zu 2% abweichen. Von Theeuwes und Bearman [252] liegen experimentelle Daten nahe des kritischen Punktes vor, die bis zu 2,1% von der LSZGL abweichen, aber innerhalb der Unsicherheit der LSZGL liegen. Für Argon bilden die experimentellen Daten von Gilgen *et al.* [91] die genaueste Referenz. Sie weichen außerhalb des kritischen Gebietes maximal 0,01% von der TZGL ab. Da die Simulationsdaten für die Taudichte mit der VZGL ermittelt werden, kann ihre Unsicherheit nur durch genauere Werte für den Dampfdruck reduziert werden.

Die Ergebnisse für die Siededichte von Krypton weisen über den gesamten simulierten Temperaturbereich Abweichungen von ca. 0,40% bis 0,25% von der LSZGL auf. Diese Abweichungen liegen in derselben Größenordnung wie die der in Abschnitt 6.1 vorgestellten Ergebnisse für die Dichte im einphasigen Flüssigkeitsgebiet bei 200 K. Die experimentellen Daten von Terry *et al.* [251] und von Theeuwes und Bearman [252] stimmen mit Abweichungen von bis zu 0,13% bzw. 0,09% besser mit der LSZGL überein. Von Vlasiuk und Sadus [266] liegen Simulationsdaten der Siededichte von Krypton vor, die mit unterschiedlichen Potentialmodellen berechnet worden sind. Ihre genauesten Werte wurden mit dem *ab initio*-Paarpotential von Jäger *et al.* [119] und einem ATM-Dreikörperpotential von Kumar und Meath [131] generiert und zeigen für die beiden niedrigsten Temperaturen mit 0,27% und 0,64% Abweichungen, die vergleichbar mit denen der hier berechneten Siededichten sind. Für höhere Temperaturen sind die Abweichungen jedoch deutlich stärker ausgeprägt und variieren zwischen −1,0% und 2,9% bezogen auf die LSZGL. Die relative Unsicherheit der hier berechneten Siededichten ist deutlich niedriger als die der Taudichten, weil die Werte der Siededichten erheblich größer als die der Taudichten sind und die Ableitung der Dichte nach dem Druck in der Nähe der Phasengrenze auf der Flüssigkeitsseite kleinere Werte als im Gasgebiet annimmt. Daher ist der Einfluss der Unsicherheit des Dampfdrucks wesentlich geringer als bei der Taudichte. Für Argon sind die Abweichungen der berechneten Siededichten von der TZGL bei den vier niedrigsten Temperaturen geringer als 0,009%. Mit steigender Temperatur nehmen die Abweichungen zu und betragen bei 130 K und 140 K 0,039% bzw. 0,093%, wenn die lineare Extrapolation auf die Siedelinie angewendet wird. Mit der quadratischen Extrapolation werden die Abweichungen reduziert. Die Abweichungen der Siededichte für 130 K werden von 0,039% auf 0,020% und für 140 K von 0,093% auf 0,055% etwa halbiert. Die berechneten Siededichten stimmen um mehr als eine Größenordnung besser mit der TZGL überein als die experimentellen Daten von Terry *et al.* [251], Mikhailenko *et al.* [178] und Michels *et al.* [176], die 0,29%, 0,60% bzw. 0,85% abweichen. Die Simulationsdaten von Leonhard und Deiters für die Siededichte weisen Abweichungen zwischen 0,46% bei 85 K und 0,17% bei 130 K von der TZGL auf und sind wesentlich größer als die der in dieser Arbeit generierten Daten.

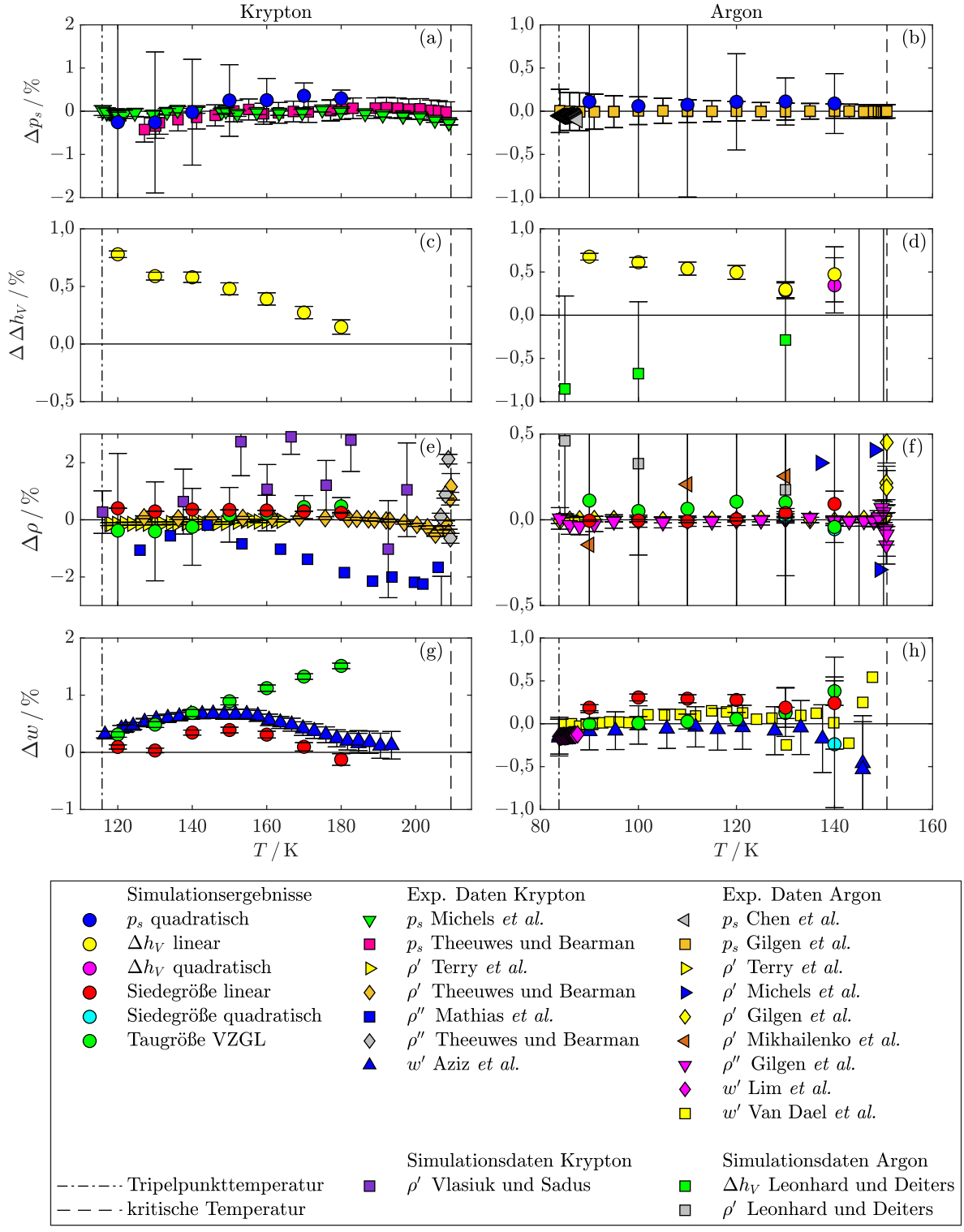


Abb. 7.5: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse des Verdampfungsgleichgewichts von Krypton und Argon für den Dampfdruck, die spezifische Verdampfungsenthalpie sowie die Dichte und Schallgeschwindigkeit auf der Siede- und Taulinie für das Modell 2B+FH+3B und experimenteller sowie Simulationsdaten als Funktion der Temperatur von den Zustandsgleichungen von Lemmon und Span [137] (Krypton) und Tegeler *et al.* [250] (Argon). Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Die Simulationsergebnisse für die Schallgeschwindigkeit in Krypton auf der Taulinie weichen systematisch von der LSZGL ab, wobei die Abweichung von 0,3% bei 120 K auf 1,5% bei 180 K steigt. Die Daten für die Schallgeschwindigkeit auf der Siedelinie zeigen ebenfalls systematische Abweichungen von der LSZGL, weisen jedoch eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die experimentellen Daten von Aziz *et al.* [15] auf. Die Simulationsergebnisse liegen systematisch ca. 0,3% unter den experimentellen Daten und stimmen mit der LSZGL innerhalb von 0,4% überein. Die Simulationsergebnisse für die Schallgeschwindigkeit in Argon weisen erneut eine bessere Übereinstimmung mit der Zustandsgleichung auf als die für Krypton. Die Daten für die Schallgeschwindigkeit auf der Taulinie bei den niedrigsten vier Temperaturen stimmen innerhalb von 0,054% mit der TZGL überein. In der Nähe des kritischen Punktes nehmen, wie bei der Dichte, die Abweichungen zu und betragen 0,13% bei 130 K und 0,38% bei 140 K. Die mit der linearen Extrapolation bestimmten Werte auf der Siedelinie zeigen etwas größere Abweichungen von 0,19% bis 0,24% von der TZGL. Mit der quadratischen Extrapolation gelingt es erneut, die Übereinstimmung zu verbessern. Bei 130 K ist die Verbesserung mit 0,05% schwächer als bei 140 K ausgeprägt. Bei 140 K nimmt die Abweichung der Schallgeschwindigkeit auf der Siedelinie auf −0,24% ab und weist hier eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Aziz *et al.* [15] und von Van Dael *et al.* [260] auf. Aufgrund der zusätzlich zu berücksichtigenden Unsicherheit der zweiten Ableitung der Schallgeschwindigkeit nach dem Druck ist die Unsicherheit des quadratisch extrapolierten Wertes größer als die des linear extrapolierten Wertes. Die experimentellen Daten von Van Dael *et al.* [260] stimmen innerhalb von 0,15% mit der TZGL überein, während die Daten von Lim *et al.* [141] und Aziz *et al.* [15] 0,14% bzw. 0,08% unter der TZGL liegen. Die Unsicherheit der simulierten Schallgeschwindigkeit auf der Siedelinie liegt für Krypton und für Argon mit Ausnahme der beiden höchsten Temperaturen unter 0,1% und zeigt für die Werte auf der Taulinie im Gegensatz zur Dichte keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Unsicherheit des Dampfdrucks, da sich für die Schallgeschwindigkeit, berechnet aus c_V, c_p, β_T und ρ, viele Beiträge kompensieren und der Gradient der Schallgeschwindigkeit im Gasgebiet in der Nähe des Dampfdrucks schwächer ist als für die Dichte.

Die prozentualen Abweichungen der Daten der anderen thermodynamischen Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie von den Zustandsgleichungen sind in den Abb. 7.6 und 7.7 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die isochore und isobare Wärmekapazität von Krypton auf der Siede- und Taulinie weist hohe systematische Abweichungen von der LSZGL von bis zu 8% auf. Bei Argon ist die Übereinstimmung der Daten mit der TZGL besser. Mit Ausnahme der höchsten Temperatur weichen die Daten weniger als 0,5% ab. Bei der höchsten Temperatur gelingt es mit der quadratischen Extrapolation, die Abweichungen von der TZGL für c_V von −0,3% auf −0,017% und für c_p von −1,4% auf

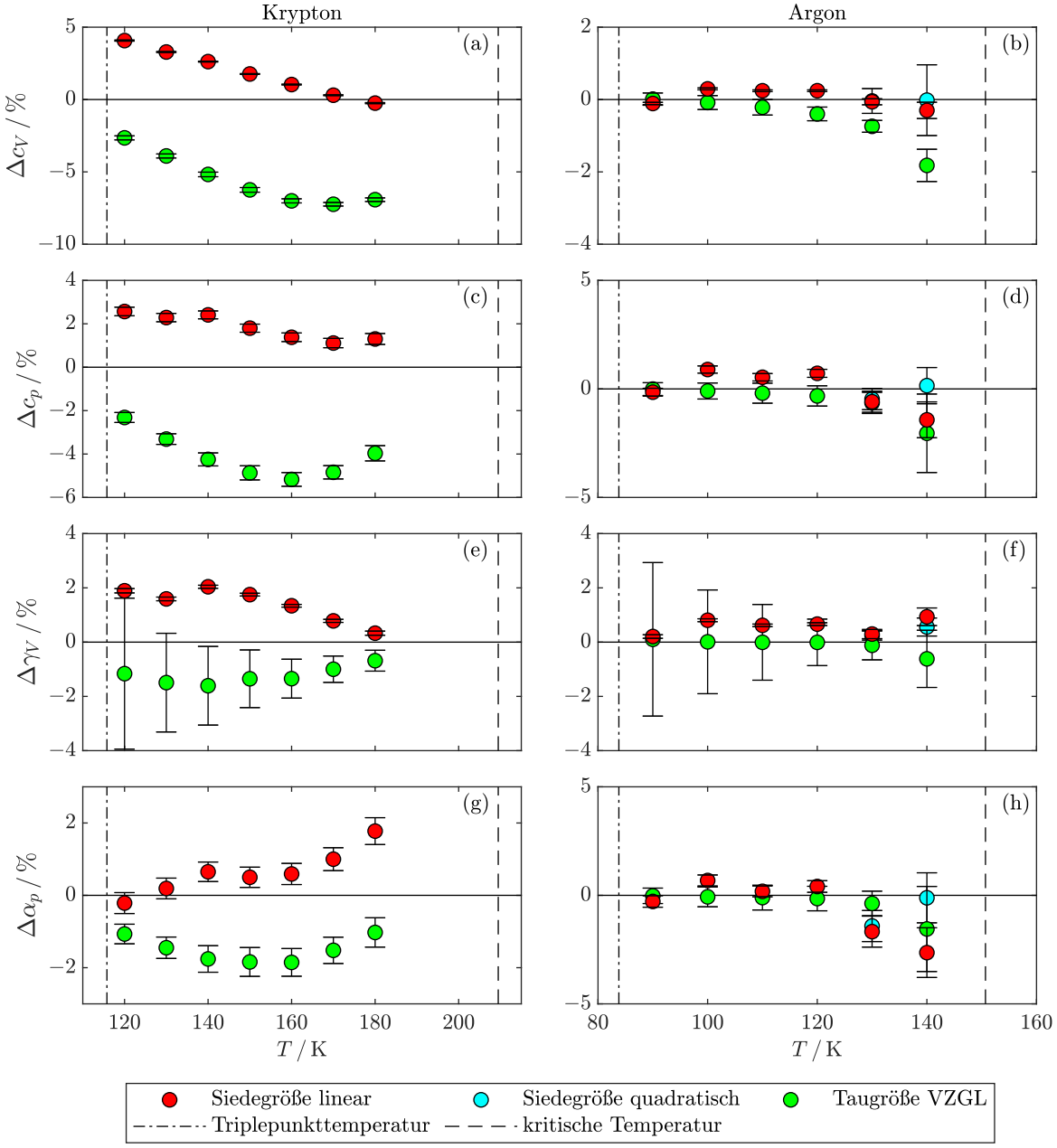


Abb. 7.6: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse des Verdampfungsgleichgewichts von Krypton und Argon für die isochore und isobare Wärmekapazität sowie den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten auf der Siede- und Taulinie für das Modell 2B+FH+3B als Funktion der Temperatur von den Zustandsgleichungen von Lemmon und Span [137] (Krypton) und Tegeler *et al.* [250] (Argon). Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

0,15% zu reduzieren. Wie bei der Dichte zeigt die Unsicherheit der Werte des thermischen Druckkoeffizienten γ_V auf der Taulinie eine starke Abhängigkeit vom Zustandspunkt, die wiederum auf die Unsicherheit des berechneten Dampfdrucks zurückzuführen ist. Die Daten für Krypton stimmen innerhalb von 2% mit der LSZGL überein. Bei Argon sind die

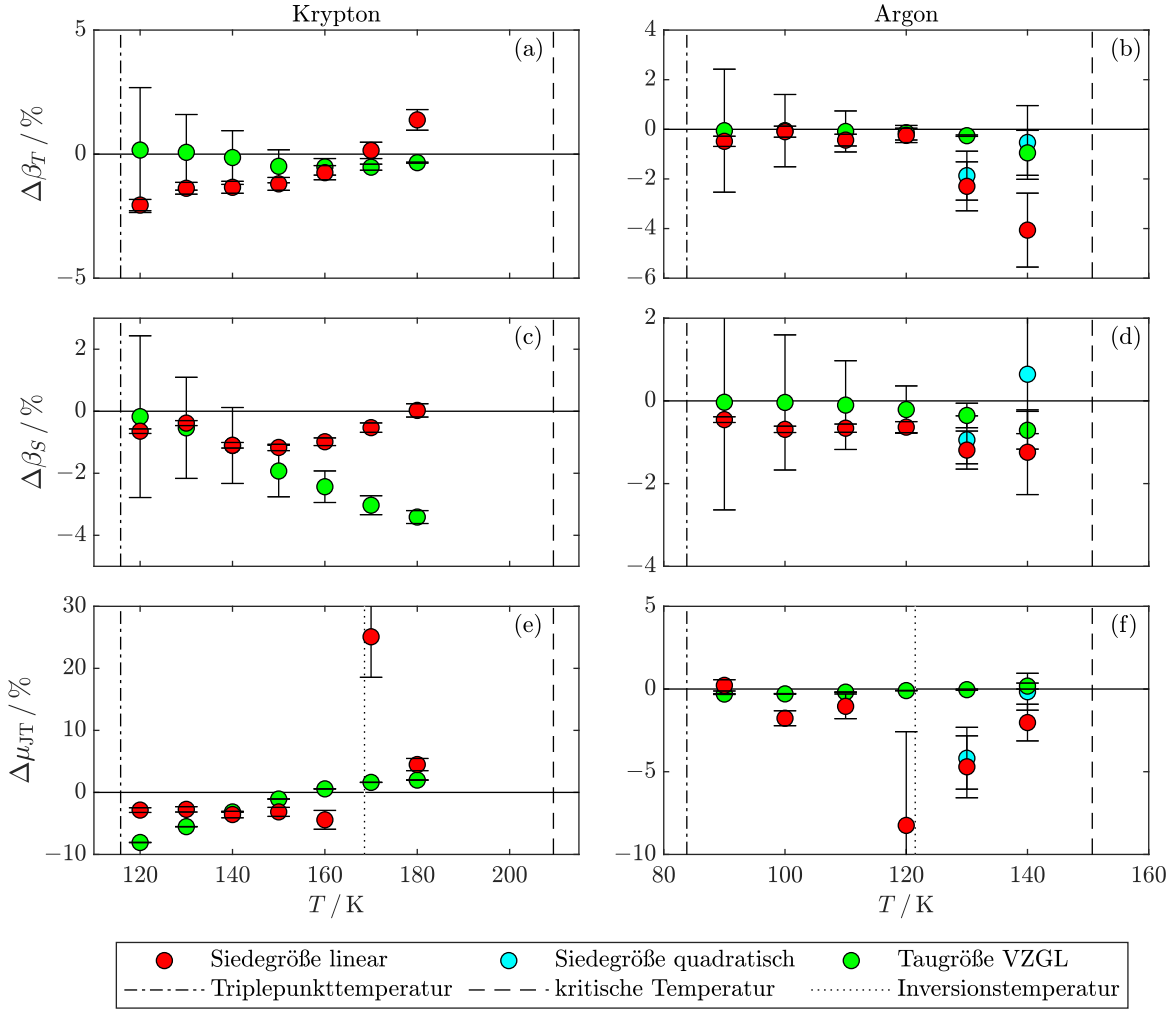


Abb. 7.7: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse des Verdampfungsgleichgewichts von Krypton und Argon für die isotherme und isentrope Kompressibilität und den Joule−Thomson-Koeffizienten auf der Siede- und Taulinie für das Modell 2B+FH+3B als Funktion der Temperatur von den Zustandsgleichungen von Lemmon und Span [137] (Krypton) und Tegeler *et al.* [250] (Argon). Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Abweichungen von der TZGL kleiner als 0,8%, wenn linear extrapoliert wird. Die Abweichungen der Werte, die mit quadratischer Extrapolation ermittelt werden, bleiben unter 0,6%. Die Abweichungen der Ergebnisse für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen in derselben Größenordnung. Die Daten für die isotherme und isentrope Kompressibilität auf der Siede- und Taulinie für Krypton zeigen, wie die anderen Zustandsgrößen zweiter Ordnung, systematische Abweichungen von der LSZGL. Die isotherme Kompressibilität auf der Taulinie stimmt innerhalb von 0,5% mit der LSZGL überein. Im Gegensatz dazu liegen die Werte auf der Siedelinie bei niedrigen Temperaturen um 2% unter der LSZGL, nähern sich mit steigender Temperatur dieser an und zeigen bei 180 K eine Abweichung von 1,4%. Die Daten für die isentrope Kompressibilität auf der Taulinie weichen

bis zu 3,4% von der LSZGL ab. Dem gegenüber sind die Abweichungen der Daten auf der Siedelinie mit 1,2% geringer. Die Übereinstimmung der Daten für Argon mit der TZGL ist wesentlich besser. Die Werte auf der Taulinie stimmen für beide Kompressibilitäten bei den vier niedrigsten Temperaturen innerhalb von 0,2% überein. Das Ergebnis für β_T auf der Siedelinie bei der höchsten Temperatur weicht, wenn linear extrapoliert wird, um bis zu -4% ab. Die Abweichung wird mit der quadratischen Extrapolation auf $-0{,}5\%$ reduziert. Der Joule−Thomson-Koeffizient für Krypton zeigt auf der Siedelinie bei 170 K wegen der Nähe des Inversionspunktes eine relative Abweichung von 25% von der LSZGL. Alle anderen Werte stimmen innerhalb von 4,5% mit der LSZGL überein. Die Abweichungen der Daten auf der Taulinie von der LSZGL steigen von -10% in der Nähe des Tripelpunktes bis zu 2% bei 180 K an. Bei Argon tritt die größte relative Abweichung des Joule−Thomson-Koeffizient auf der Siedelinie mit $-8{,}2\%$ in der Nähe des Inversionspunktes auf. Die Werte auf der Siedelinie weichen mit Ausnahme des Wertes bei 120 K zwischen 0,2% und $-4{,}7\%$ von der TZGL ab. Die quadratische Extrapolation bei 130 K und 140 K verringert auch beim Joule−Thomson-Koeffizienten die Abweichungen auf weniger als $-4{,}2\%$ bzw. $-0{,}16\%$ von der TZGL. Die Werte auf der Taulinie stimmen innerhalb von 0,3% mit der TZGL überein.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass mit der NpT + Testteilchenmethode in Verbindung mit den in Abschnitt 2.3 hergeleiteten Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen im NpT-Ensemble und der weiterentwickelten Simulationsmethodik für die Edelgase Krypton und Argon unter Verwendung von *ab initio*-Potentialen der Dampfdruck sowie die Werte für thermodynamische Zustandsgrößen erster und zweiter Ordnung auf der Siede- und Taulinie sehr genau bestimmt werden können. Die Ergebnisse weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den genauesten experimentellen Daten auf.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung von Zustandsgrößen realer Fluide mit Unsicherheiten, die denen der besten Experimente gleichkommen. Diese können in molekularen Simulationen unter Verwendung von hochgenauen *ab initio*-Potentialen bestimmt werden. In der statistischen Mechanik stehen dafür acht grundlegende Ensembles zur Verfügung. Von Lustig wurde eine Methode entwickelt, mit der Zustandsgrößen systematisch durch Phasenraumfunktionen dargestellt werden, die aus Ensemblemittelwerten berechnet werden. Sie wurde von ihm auf das mikrokanonische (NVE) und das kanonische (NVT) Ensemble angewendet. In dieser Arbeit wurde die Methode von Lustig auf das isotherm-isobare (NpT), das großkanonische (μVT), das isenthalp-isobare (NpH), das groß-isochor-adiabate (μVL), das groß-isobar-adiabate (μpR) und das generalisierte (μpT) Ensemble angewendet. Damit stehen in allen acht von Graben und Ray beschriebenen grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik Ausdrücke zur Verfügung, mit denen Zustandsgrößen beliebiger Ordnung in Monte-Carlo-Simulationen und molekulardynamischen Simulationen berechnet werden können. Insbesondere wurden für das großkanonische Ensemble neue Ausdrücke für die isotherme Kompressibilität und den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten hergeleitet, die im Gegensatz zu den in der Literatur vorliegenden Gleichungen die thermodynamische Identität $\alpha_p = \beta_T \gamma_V$ erfüllen. Für die isothermen Ensembles wurden neben Ausdrücken für Phasenraumfunktionen für klassische Potentiale auch Gleichungen für temperaturabhängige Potentiale, wie sie bei der semi-klassischen Berücksichtigung von Quanteneffekten auftreten, hergeleitet.

Es wurde eine Software entwickelt, mit der Monte-Carlo-Simulationen in allen acht grundlegenden Ensembles durchgeführt werden können. Die hergeleiteten Gleichungen für die Zustandsgrößen wurden durch Simulationen mit dem Lennard-Jones-Modellfluid validiert. Für die adiabaten NpH-, μVL- und μpR-Ensembles wurde gezeigt, dass die Gleichungen für die thermodynamischen Zustandsgrößen, die mit den Entropiedefinitionen mit dem Phasenraumvolumen und der Phasenraumdichte ermittelt wurden, im thermodynamischen Limit im Rahmen der Unsicherheit der Simulationen übereinstimmen. Außerdem wurde gezeigt, dass bei konsistenter Vorgabe von μ, p und T auch Simulationen im μpT-Ensemble erfolgreich durchgeführt werden können. Von den acht Ensembles erweist sich das NpT-Ensemble als am besten geeignet, um makroskopische Zustandsgrößen realer Fluide zu berechnen. Die Vorgabe der Temperatur ermöglicht die direkte Berücksichtigung von Korrekturen für Quanteneffekte durch temperaturabhängige Potentiale. Da der Druck eine unabhängige Variable ist, treten gegenüber den isochoren Ensembles in den

Gleichungen für die Zustandsgrößen keine Volumenableitungen der potentiellen Energie auf, deren Berechnung insbesondere für nichtadditive Dreikörperpotentiale sehr aufwendig ist. Darüber hinaus ist die Vorgabe der Temperatur und des Drucks vorteilhaft, um Simulationsergebnisse leichter mit experimentellen Daten zu vergleichen. Durch die direkte Vorgabe der Teilchenzahl können für einen Zustandspunkt leicht Simulationen mit mehreren Teilchenzahlen durchgeführt und die Ergebnisse anschließend als Funktion der inversen Teilchenzahl ins thermodynamische Limit extrapoliert werden, sodass der Cutoff-Radius gegen unendlich geht und die Long-Range-Korrekturen in diesem Limit verschwinden.

Mit der Software wurden umfangreiche Simulationen für die Edelgase Krypton und Argon und die molekularen Fluide Stickstoff und Kohlendioxid im NpT-Ensemble mit *ab initio*-Potentialen durchgeführt, um den Einfluss von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Korrekturen für Quanteneffekte auf die Zustandsgrößen im Flüssigkeitsgebiet und im überkritischen Gebiet zu untersuchen. Um die Simulationen zu beschleunigen, wurde für die Berechnung des nichtadditiven Dreikörperpotentials von Argon eine multivariate kubische Interpolation implementiert, mit der es gelingt, die Rechenzeit um bis zu 50% gegenüber der analytischen Potentialberechnung zu reduzieren.

Die Simulationsergebnisse belegen, dass nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen bei niedrigen Drücken im Flüssigkeitsgebiet nahe der Siedelinie den größten Einfluss haben. Dort tragen sie bis zu 15% zur Dichte und bis zu 50% zu Zustandsgrößen zweiter Ordnung bei. Im überkritischen Gebiet ist ihr Beitrag geringer, muss aber dennoch berücksichtigt werden, um sehr genaue Werte für die Zustandsgrößen zu generieren. Am Beispiel von Stickstoff wurde gezeigt, dass bereits ein EATM-Potential die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen wesentlich genauer als ein einfaches ATM-Potential beschreibt. Die Korrekturen für Quanteneffekte tragen je nach betrachtetem Fluid im Flüssigkeitsgebiet bis zu 0,5% zur Dichte und bis zu 3,5% zu den Zustandsgrößen zweiter Ordnung bei.

Darüber hinaus wurde die NpT + Testteilchenmethode zur Simulation von Verdampfungsgleichgewichten weiterentwickelt, um auch Zustandsgrößen beliebiger Ordnung auf der Siede- und Taulinie zu berechnen. Ergebnisse für den Dampfdruck, die Dichte und acht weitere Zustandsgrößen auf der Siede- und Taulinie für Krypton und Argon zeigen eine hohe Übereinstimmung mit experimentellen Daten und Zustandsgleichungen.

Insgesamt gelingt es, mit der Kombination von hochgenauen *ab initio*-Paar- und nichtadditiven Dreikörperpotentialen sowie Korrekturen für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs und den mit der Methode von Lustig hergeleiteten Gleichungen für Zustandsgrößen mit sehr langen Monte-Carlo-Simulationen im NpT-Ensemble für mehrere Teilchenzahlen und anschließender Extrapolation ins thermodynamische Limit, Ergebnisse für makroskopische Zustandsgrößen zu generieren, die mit den genauesten experimentellen Daten und Zustandsgleichungen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit übereinstimmen.

Anhang

A Dimensionslose Größen

In molekularen Simulation wird häufig mit dimensionslosen Größen gerechnet, um sehr große und sehr kleine Werte und damit verbundene Genauigkeitsverluste, die bei der Addition von Werten stark unterschiedlicher Größenordnung auftreten, zu minimieren. Darüber hinaus wird die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Potentialmodellen verbessert. Die dimensionsbehafteten Größen werden dafür zu Simulationsbeginn nach dem Einlesen aus der Eingabedatei entsprechend dem gewählten Potentialmodell in die dimensionslose Darstellung umgerechnet. Ist die Simulation abgeschlossen, werden die Werte der Endergebnisse wieder in dimensionsbehaftete Größen umgerechnet. Zur dimensionslosen Darstellung aller Größen werden die Potentialtopftiefe ε und der Nulldurchgang σ der Paarpotentialfunktion sowie die Teilchenmasse m verwendet. Alle Größen werden somit auf die Größenordnung $\mathcal{O}(1)$ skaliert. Die verwendeten dimensionslosen Basisgrößen sind nach Allen und Tildesley [7] allgemein

$$\rho^* = \rho\,\sigma^3, \tag{A.1}$$

$$T^* = \frac{T k_\mathrm{B}}{\varepsilon}, \tag{A.2}$$

$$E^* = \frac{E}{\varepsilon}, \tag{A.3}$$

$$H^* = \frac{H}{\varepsilon}, \tag{A.4}$$

$$p^* = \frac{p\,\sigma^3}{\varepsilon} \tag{A.5}$$

und

$$\mu^* = \frac{\mu}{\varepsilon}. \tag{A.6}$$

Für die dimensionslosen Modellpotentiale wie das Lennard-Jones-Modellfluid, das Soft-Sphere-Potential und das Mie-Potential sind $\sigma = 1$ und $\varepsilon = 1$. Die Potentialtopftiefen und Nulldurchgänge der *ab initio*-Potentiale sind in Anhang F aufgeführt. Für die Normierung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen werden die Potentialtopftiefen und die Nulldurchgänge der Paarpotentiale verwendet, damit die Normierung für alle Beiträge der potentiellen Energie gleich ist. Bei Modellfluiden wird $m^* = 1$ gesetzt. Für die *ab initio*-Potentiale wird ebenfalls eine dimensionslose Teilchenmasse verwendet. Sie wird mit Hilfe der molaren Masse und der Avogadro-Konstanten gemäß

$$m = \frac{M}{N_\mathrm{A}} \tag{A.7}$$

bestimmt. Die Umrechnung der Dichte erfolgt damit für die Edelgase und linearen Moleküle mit der Beziehung

$$\rho^* = \rho\,\sigma^3 \frac{M}{N_\mathrm{A}}. \tag{A.8}$$

Die Teilchenmasse fließt darüber hinaus auch in die temperaturabhängigen Parameter der Korrektur für Quanteneffekte von Feynman und Hibbs ein. Der Parameter für die Korrektur zweiter Ordnung hat formal die Einheit einer Fläche und wird deshalb mit σ als Längenparameter zu

$$C^*_\mathrm{FH2} = \frac{\beta\hbar^2}{12\frac{M}{N_\mathrm{A}}}\frac{1}{\sigma^2} \tag{A.9}$$

normiert. Mit Hilfe der Boltzmann-Konstanten, der Avogadro-Konstanten und der Molmasse lassen sich für weitere thermodynamische Zustandsgrößen die Vorschriften

$$c^*_V = c_V \frac{M}{N_\mathrm{A}\varepsilon}, \tag{A.10}$$

$$c^*_p = c_p \frac{M}{N_\mathrm{A}\varepsilon}, \tag{A.11}$$

$$\gamma^*_V = \gamma_V \frac{\sigma^3}{k_\mathrm{B}}, \tag{A.12}$$

$$\alpha^*_p = \alpha_p \frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}}, \tag{A.13}$$

$$\beta_T^* = \beta_T \frac{\varepsilon}{\sigma^3}, \tag{A.14}$$

$$\beta_S^* = \beta_S \frac{\varepsilon}{\sigma^3}, \tag{A.15}$$

$$w^* = w\sqrt{\frac{M}{\varepsilon N_\mathrm{A}}} \tag{A.16}$$

und

$$\mu_\mathrm{JT}^* = \mu_\mathrm{JT} \frac{k_\mathrm{B}}{\sigma^3} \tag{A.17}$$

finden, um zwischen dimensionslosen und dimensionsbehafteten Größen umzurechnen.

B Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen in den acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik

Tab. B.1: Allgemeine Definitionen und Beziehungen ausgewählter makroskopischer thermodynamischer Zustandsgrößen [115].

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$C_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = C_{V,N} + VT\beta_{T,N}\gamma_{V,N}^2$$

$$\gamma_{V,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\alpha_{p,N} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \beta_{T,N}\gamma_{V,N}$$

$$\beta_{T,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$$

$$\beta_{S,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} = \beta_{T,N}\frac{C_{V,N}}{C_{p,N}}$$

$$w = \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}\right]^{1/2} = \left(\frac{V}{NM\beta_{S,N}}\right)^{1/2}$$

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N} = \frac{V}{C_{p,N}}\left(T\alpha_{p,N} - 1\right)$$

B.1 Das mikrokanonische Ensemble

Tab. B.2: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{S}^{\Omega}_{mn}$ vom Logarithmus des Phasenraumvolumens $\ln\Omega$ und $\mathcal{S}^{\omega}_{mn}$ vom Logarithmus der Phasenraumdichte $\ln\omega$ im *NVE*-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Ω_{mn} [152].

$\mathcal{S}_{10} \overset{\Omega}{=} \Omega_{00}^{-1}$	$\mathcal{S}_{10} \overset{\omega}{=} \Omega_{20}$
$\mathcal{S}_{20} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{00}^{-2} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{20}$	$\mathcal{S}_{20} \overset{\omega}{=} -\Omega_{20}^{2} + \Omega_{30}\Omega_{20}$
$\mathcal{S}_{30} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3} - 3\Omega_{00}^{-2}\Omega_{20} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{30}$	$\mathcal{S}_{30} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{20}^{3} - 3\Omega_{20}\Omega_{30} + \Omega_{40}$
$\mathcal{S}_{01} \overset{\Omega}{=} \Omega_{00}^{-1}\Omega_{01}$	$\mathcal{S}_{01} \overset{\Omega}{=} \Omega_{11}$
$\mathcal{S}_{02} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{00}^{-2}\Omega_{01}^{2} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{02}$	$\mathcal{S}_{02} \overset{\omega}{=} -\Omega_{11}^{2} + \Omega_{12}$
$\mathcal{S}_{03} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3}\Omega_{01}^{3} - 3\Omega_{00}^{-2}\Omega_{02}\Omega_{01} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{03}$	$\mathcal{S}_{03} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{11}^{3} - 3\Omega_{12}\Omega_{11} + \Omega_{13}$
$\mathcal{S}_{11} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{00}^{-2}\Omega_{01} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{11}$	$\mathcal{S}_{11} \overset{\omega}{=} -\Omega_{20}\Omega_{11} + \Omega_{21}$
$\mathcal{S}_{12} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3}\Omega_{01}^{2} - 2\Omega_{00}^{-2}\Omega_{11}\Omega_{01} - \Omega_{00}^{-2}\Omega_{02} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{12}$	$\mathcal{S}_{12} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{20}\Omega_{11}^{2} - 2\Omega_{21}\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{12} + \Omega_{22}$
$\mathcal{S}_{21} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3}\Omega_{01} - \Omega_{00}^{-2}\Omega_{20}\Omega_{01} - 2\Omega_{00}^{-2}\Omega_{11} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{21}$	$\mathcal{S}_{21} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{20}^{2}\Omega_{11} - \Omega_{30}\Omega_{11} - 2\Omega_{20}\Omega_{21} + \Omega_{31}$

Tab. B.3: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Ω_{mn} abgeleitet von der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$ im NVE-Ensemble [152].

$$T \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V^{-1} = \frac{\Omega_{00}}{k_\mathrm{B}}$$

$$p \overset{\Omega}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E^{-1} = \Omega_{01}$$

$$C_V \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B} \left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)^{-1}$$

$$C_p \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B} \left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)^{-1} \times \left[1 + \frac{\Omega_{00} \left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)^2}{\left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{11}\Omega_{01} - \Omega_{02}\right) - \left(\Omega_{01} - \Omega_{00}\Omega_{11}\right)\left(\Omega_{20}\Omega_{01} - \Omega_{11}\right)}\right]$$

$$\gamma_V \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{k_\mathrm{B} \left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)}{\left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)}$$

$$\alpha_p \overset{\Omega}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{k_\mathrm{B} \left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)}{V\left[\left(1 - \Omega_{00}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{11}\Omega_{01} - \Omega_{02}\right) - \left(\Omega_{01} - \Omega_{00}\Omega_{11}\right)\left(\Omega_{20}\Omega_{01} - \Omega_{11}\right)\right]}$$

$$\beta_T \overset{\Omega}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left\{V\left[\Omega_{02} - \Omega_{11}\Omega_{01} - \left(\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01}\right)\frac{\Omega_{01} - \Omega_{00}\Omega_{11}}{1 - \Omega_{00}\Omega_{20}}\right]\right\}^{-1}$$

$$\beta_S \overset{\Omega}{=} -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = V\left[\Omega_{01}(2\,\Omega_{11} - \Omega_{01}\Omega_{20}) - \Omega_{02}\right]$$

$$w \overset{\Omega}{=} \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]^{1/2} = \left\{\frac{V^2}{NM}[\Omega_{01}(2\,\Omega_{11} - \Omega_{01}\Omega_{20}) - \Omega_{02}]\right\}^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left(T\,\alpha_p - 1\right)$$

Tab. B.4: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Ω_{mn} abgeleitet von der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$ im NVE-Ensemble [152].

$$T \stackrel{\omega}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V^{-1} = \frac{\Omega_{10}}{k_\mathrm{B}\Omega_{20}}$$

$$p \stackrel{\omega}{=} T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E^{-1} = \Omega_{11}\Omega_{20}^{-1}$$

$$C_V \stackrel{\omega}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B}\left(1 - \Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)^{-1}$$

$$C_p \stackrel{\omega}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B}\left(1 - \Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)^{-1} \times \left[1 + \frac{\left(\Omega_{21}\Omega_{20} - \Omega_{30}\Omega_{11}\right)^2}{\left(\Omega_{20}^3 - \Omega_{30}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{21}\Omega_{11} - \Omega_{12}\Omega_{20}\right) - \left(\Omega_{11}\Omega_{20} - \Omega_{21}\right)\left(\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20} - \Omega_{21}\Omega_{20}^2\right)}\right]$$

$$\gamma_V \stackrel{\omega}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{21}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-2}\right)}{1 - \Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}}$$

$$\alpha_p \stackrel{\omega}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{21}\Omega_{20} - \Omega_{30}\Omega_{11}\right)}{V\left[\left(1 - \Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)\left(\Omega_{21}\Omega_{11} - \Omega_{12}\Omega_{20}\right) - \left(\Omega_{11}\Omega_{20} - \Omega_{21}\right)\left(\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-2} - \Omega_{21}\Omega_{20}^{-1}\right)\right]}$$

$$\beta_T \stackrel{\omega}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left\{V\left[\Omega_{12}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{21}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-2} - \left(\Omega_{21}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-2}\right)\frac{\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{21}\Omega_{20}^{-2}}{1 - \Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}}\right]\right\}^{-1}$$

$$\beta_S \stackrel{\omega}{=} -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = V\Omega_{20}^{-1}\left[\Omega_{11}(2\,\Omega_{21}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{11}\Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}) - \Omega_{12}\right]$$

$$w \stackrel{\omega}{=} \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]^{1/2} = \left\{\frac{V^2}{NM\Omega_{20}}[\Omega_{11}(2\,\Omega_{21}\Omega_{20}^{-1} - \Omega_{11}\Omega_{30}\Omega_{20}^{-1}) - \Omega_{12}]\right\}^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} \stackrel{\omega}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left(T\,\alpha_p - 1\right)$$

Tab. B.5: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ω_{mn} bis zur dritten Ordnung im *NVE*-Ensemble [152].

$$\Omega_{00} = \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \langle E - U \rangle$$

$$\Omega_{10} = 1$$

$$\Omega_{20} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (E-U)^{-1} \right\rangle$$

$$\Omega_{30} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (E-U)^{-2} \right\rangle$$

$$\Omega_{01} = \frac{2}{3V} \langle E - U \rangle - \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle$$

$$\Omega_{02} = \frac{2(N-1)}{3V^2} \langle E - U \rangle - 2\frac{N}{V} \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (E-U)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Omega_{03} = {} & \frac{2(N-1)(N-2)}{3V^3} \langle E - U \rangle - 3\frac{N(N-1)}{V^2} \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle - 3\frac{N}{V} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle \\ & + 3\left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{N}{V} \left\langle (E-U)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 \right\rangle + 3\left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (E-U)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) \right\rangle \\ & - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (E-U)^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^3 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial^3 U}{\partial V^3} \right\rangle\end{aligned}$$

$$\Omega_{11} = \frac{N}{V} - \left(\frac{3N}{2}\right) \left\langle (E-U)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Omega_{12} = {} & \frac{N(N-1)}{V^2} - 2\frac{N}{V} \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (E-U)^{-1} \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle \\ & + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (E-U)^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 \right\rangle - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (E-U)^{-1} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle\end{aligned}$$

$$\Omega_{21} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{N}{V} \left\langle (E-U)^{-1} \right\rangle - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (E-U)^{-2} \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle$$

B.2 Das kanonische Ensemble

Tab. B.6: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{A}_{mn}$ vom dimensionslosen thermodynamischen Potential $-\beta A$ (reduzierte Massieu-Funktion) im NVT-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Q_{mn} [152].

$$\mathcal{A}_{10} = \left[\frac{\partial\,(-\beta A)}{\partial\beta}\right]_V = \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right]_V = \frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial\beta} = Q_{10}$$

$$\mathcal{A}_{20} = Q_{20} - Q_{10}^2$$

$$\mathcal{A}_{30} = Q_{30} + 2Q_{10}^3 - 3Q_{10}Q_{20}$$

$$\mathcal{A}_{01} = \left[\frac{\partial(-\beta A)}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right]_T = \frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial V} = Q_{01}$$

$$\mathcal{A}_{02} = Q_{02} - Q_{01}^2$$

$$\mathcal{A}_{03} = Q_{03} + 2Q_{01}^3 - 3Q_{01}Q_{02}$$

$$\mathcal{A}_{11} = Q_{11} - Q_{10}Q_{01}$$

$$\mathcal{A}_{12} = -Q_{10}Q_{02} + Q_{12} + 2Q_{10}Q_{01}^2 - 2Q_{11}Q_{01}$$

$$\mathcal{A}_{21} = -Q_{01}Q_{20} + Q_{21} + 2Q_{01}Q_{10}^2 - 2Q_{11}Q_{10}$$

Tab. B.7: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Q_{mn} im NVT-Ensemble [152].

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T^{-1} = -\beta Q_{01}^{-1}$$

$$E = A + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -Q_{10}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B}\beta^2\left(Q_{20} - Q_{10}^2\right)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(Q_{20} - Q_{10}^2) - \frac{\left[Q_{01} - \beta(Q_{11} - Q_{10}Q_{01})\right]^2}{Q_{02} - Q_{01}^2}\right\}$$

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B}\left[Q_{01} - \beta\left(Q_{11} - Q_{10}Q_{01}\right)\right]$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_{01} - \beta\left(Q_{11} - Q_{10}Q_{01}\right)}{VT\left(Q_{02} - Q_{01}^2\right)}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\beta}{V}\left(Q_{02} - Q_{01}^2\right)^{-1}$$

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \beta_T\frac{C_V}{C_p} = \frac{\beta^3 V^{-1}\left(Q_{10}^2 - Q_{20}\right)}{\beta^2\left(Q_{20} - Q_{10}^2\right)\left(Q_{02} - Q_{01}^2\right) - \left[Q_{01} - \beta\left(Q_{11} - Q_{10}Q_{01}\right)\right]^2}$$

$$w = \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]^{1/2} = \left\{\frac{V^2}{N\beta}\left[\frac{\left[Q_{01} - \beta\left(Q_{11} - Q_{01}Q_{10}\right)\right]^2}{\beta^2\left(Q_{20} - Q_{10}^2\right)} - \left(Q_{02} - Q_{01}^2\right)\right]\right\}^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left(T\,\alpha_p - 1\right)$$

Tab. B.8: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Q_{mn} bis zur dritten Ordnung für klassische Potentiale und bis zur zweiten Ordnung für temperaturabhängige Potentiale (TAP) im NVT-Ensemble.

$$
\begin{aligned}
Q_{10} &= -\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1} - \langle U\rangle \\
Q_{20} &= \left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2} + 2\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1}\langle U\rangle + \langle U^2\rangle \\
Q_{30} &= -\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(\frac{3N}{2}+2\right)\beta^{-3} - 3\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2}\langle U\rangle \\
&\quad -3\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1}\langle U^2\rangle - \langle U^3\rangle \\
Q_{01} &= \frac{N}{V} - \beta\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle \\
Q_{02} &= \frac{N(N-1)}{V^2} - 2\frac{N}{V}\beta\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \beta^2\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle \\
Q_{03} &= \frac{N(N-1)(N-2)}{V^3} - 3\frac{N(N-1)}{V^2}\beta\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - 3\frac{N}{V}\beta\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle \\
&\quad +3\frac{N}{V}\beta^2\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\right\rangle + 3\beta^2\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle - \beta^3\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^3\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right\rangle \\
Q_{11} &= -\frac{N}{V}\left[\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1} + \langle U\rangle\right] + \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \beta\left\langle U\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle \\
Q_{12} &= -\frac{N(N-1)}{V^2}\left[\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1} + \langle U\rangle\right] + 2\frac{N}{V}\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle \\
&\quad +2\frac{N}{V}\beta\left\langle U\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - \left(\frac{3N}{2}-2\right)\beta\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle - \beta^2\left\langle U\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\right\rangle + \beta\left\langle U\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle \\
Q_{21} &= \left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}+1\right)\frac{N}{V}\beta^{-2} + 2\left(\frac{3N}{2}\right)\frac{N}{V}\beta^{-1}\langle U\rangle + \frac{N}{V}\langle U^2\rangle \\
&\quad -\left[\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}-1\right)\beta^{-1}\right]\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - 2\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle U\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - \beta\left\langle U^2\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
Q_{10}^{\mathrm{TDP}} &= -\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1} - \left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle \\
Q_{20}^{\mathrm{TAP}} &= \left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2} + 2\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1}\left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle \\
&\quad +\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right)^2\right\rangle - 2\left\langle\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2}\right\rangle \\
Q_{11}^{\mathrm{TAP}} &= -\frac{N}{V}\left[\left(\frac{3N}{2}\right)\beta^{-1} + \left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle\right] + \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle\frac{\partial U(\beta)}{\partial V}\right\rangle \\
&\quad +\beta\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right)\frac{\partial U(\beta)}{\partial V}\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial V\partial\beta}\right\rangle
\end{aligned}
$$

B.3 Das isotherm-isobare Ensemble

Tab. B.9: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{G}_{mn}$ vom dimensionslosen thermodynamischen Potential $-\beta G$ (reduzierte Planck-Funktion) im NpT-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Z_{mn}.

$$\mathcal{G}_{10} = \left[\frac{\partial\,(-\beta G)}{\partial\beta}\right]_p = \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right]_p = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = Z_{10}$$

$$\mathcal{G}_{20} = Z_{20} - Z_{10}^2$$

$$\mathcal{G}_{30} = Z_{30} + 2Z_{10}^3 - 3Z_{10}Z_{20}$$

$$\mathcal{G}_{01} = \left[\frac{\partial(-\beta G)}{\partial p}\right]_T = \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial p}\right]_T = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial p} = Z_{01}$$

$$\mathcal{G}_{02} = Z_{02} - Z_{01}^2$$

$$\mathcal{G}_{03} = Z_{03} + 2Z_{01}^3 - 3Z_{01}Z_{02}$$

$$\mathcal{G}_{11} = Z_{11} - Z_{10}Z_{01}$$

$$\mathcal{G}_{12} = -Z_{10}Z_{02} + Z_{12} + 2Z_{10}Z_{01}^2 - 2Z_{11}Z_{01}$$

$$\mathcal{G}_{21} = -Z_{01}Z_{20} + Z_{21} + 2Z_{01}Z_{10}^2 - 2Z_{11}Z_{10}$$

Tab. B.10: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Z_{mn} im NpT-Ensemble.

$$\rho = N\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T^{-1} = -N\beta Z_{01}^{-1}$$

$$H = G + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -Z_{10}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(Z_{20} - Z_{10}^2) - \frac{\left[Z_{01} - \beta(Z_{11} - Z_{10}Z_{01})\right]^2}{Z_{02} - Z_{01}^2}\right\}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B}\beta^2\left(Z_{20} - Z_{10}^2\right)$$

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_p}{\beta_T} = -k_\mathrm{B}\beta\frac{Z_{01} - \beta\left(Z_{11} - Z_{10}Z_{01}\right)}{Z_{02} - Z_{01}^2}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{k_\mathrm{B}\beta}{Z_{01}}\left[Z_{01} - \beta\left(Z_{11} - Z_{10}Z_{01}\right)\right]$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{Z_{02} - Z_{01}^2}{Z_{01}}$$

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \beta_T\frac{C_V}{C_p} = -\frac{Z_{02} - Z_{01}^2}{Z_{01}}\left\{1 - \frac{\left[Z_{01} - \beta(Z_{11} - Z_{10}Z_{01})\right]^2}{\beta^2(Z_{02} - Z_{01}^2)\left(Z_{20} - Z_{10}^2\right)}\right\}$$

$$w = \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]^{1/2} = \left(\frac{V}{NM\beta_S}\right)^{1/2} = \left(\rho M\beta_S\right)^{-1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{Z_{11} - Z_{10}Z_{01}}{k_\mathrm{B}\beta^2\left(Z_{20} - Z_{10}^2\right)}$$

Tab. B.11: Gleichungen zur Berechnung der ersten Druckableitungen ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Z_{mn} im NpT-Ensemble.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \beta_T \rho$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -Z_{11} + Z_{01} Z_{10}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T - \frac{N}{k_\mathrm{B}\beta}\frac{\gamma_V}{\rho}\left[\gamma_V \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T + 2\beta_T \left(\frac{\partial \gamma_V}{\partial p}\right)_T - \beta_T^2 \gamma_V\right]$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = k_\mathrm{B}\beta^2 \left(Z_{21} - Z_{20}Z_{01} - 2Z_{10}Z_{11} + 2Z_{10}^2 Z_{01}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma_V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\beta_T}\left[\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p}\right)_T - \gamma_V \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p}\right)_T = \frac{k_\mathrm{B}\beta}{Z_{01}}\left[Z_{02} - Z_{01}^2 - \beta\left(Z_{12} - 2Z_{01}Z_{11} + 2Z_{01}^2 Z_{10} - Z_{10}Z_{02}\right)\right] - \frac{\alpha_p}{Z_{01}}\left(Z_{02} - Z_{01}^2\right)$$

$$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T = \beta_T^2 - \frac{Z_{03} + 2Z_{01}^3 - 3Z_{02}Z_{01}}{Z_{01}}$$

$$\left(\frac{\partial \beta_S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{C_p}\left[C_V \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T + \beta_T \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T - \beta_S \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T = -\frac{w^3 M}{2}\left[\beta_S \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T + \rho \left(\frac{\partial \beta_S}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\mathrm{JT}}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{C_p}\left[Z_{12} - 2Z_{01}Z_{11} + 2Z_{01}^2 Z_{10} - Z_{10}Z_{02} - \mu_\mathrm{JT}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T\right]$$

Tab. B.12: Gleichungen zur Berechnung der zweiten Druckableitungen ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Z_{mn} im NpT-Ensemble.

$$\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T \rho + \beta_T^2\rho$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_T = -Z_{12} - 2Z_{01}^2 Z_{10} + 2Z_{11}Z_{01} + Z_{02}Z_{10}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial p^2}\right)_T - \frac{N}{k_\mathrm{B}\beta}\frac{\gamma_V}{\rho}\left\{\gamma_V\left[\left(\frac{\partial^2\beta_T}{\partial p^2}\right)_T - 3\beta_T\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T + \beta_T^3\right]\right.$$
$$\left. +2\beta_T\left[\left(\frac{\partial^2\gamma_V}{\partial p^2}\right)_T + \gamma_V^{-1}\left(\frac{\partial\gamma_V}{\partial p}\right)_T^2\right] + 4\left(\frac{\partial\gamma_V}{\partial p}\right)_T\left[\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T - \beta_T^2\right]\right\}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial p^2}\right)_T = k_\mathrm{B}\beta^2\left(Z_{22} - 2Z_{21}Z_{01} + 2Z_{20}Z_{01}^2 - Z_{20}Z_{02} - 2Z_{11}^2 + 8Z_{11}Z_{10}Z_{01}\right.$$
$$\left. -2Z_{12}Z_{10} - 6Z_{10}^2Z_{01}^2 + 2Z_{01}^2Z_{02}\right)$$

$$\left(\frac{\partial^2\gamma_V}{\partial p^2}\right)_T = \frac{1}{\beta_T}\left[\left(\frac{\partial^2\alpha_p}{\partial p^2}\right)_T - \gamma_V\left(\frac{\partial^2\beta_T}{\partial p^2}\right)_T - 2\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial\gamma_V}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial^2\alpha_p}{\partial p^2}\right)_T = \frac{1}{Z_{01}}\left\{\left(k_\mathrm{B}\beta - \alpha_p\right)\left[Z_{03} - Z_{02}Z_{01} - 2Z_{01}(Z_{02} - Z_{01}^2)\right] - 2\left(\frac{\partial\alpha_p}{\partial p}\right)_T(Z_{02} - Z_{01}^2)\right.$$
$$-k_\mathrm{B}\beta^2\left[Z_{13} - Z_{12}Z_{01} - 2Z_{01}(Z_{12} - Z_{11}Z_{01}) - Z_{10}(Z_{03} - Z_{02}Z_{01})\right.$$
$$\left.\left.+(Z_{02} - Z_{01}^2)(4Z_{10}Z_{01} - 2Z_{11}) + (Z_{11} - Z_{01}Z_{10})(2Z_{01}^2 - Z_{02})\right]\right\}$$

$$\left(\frac{\partial^2\beta_T}{\partial p^2}\right)_T = 2\beta_T\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T + \frac{(Z_{02} - Z_{01}^2)(Z_{03} + 2Z_{01}^3 - 3Z_{02}Z_{01})}{Z_{01}^2}$$
$$-\frac{Z_{04} - 4Z_{03}Z_{01} + 12Z_{01}^2Z_{02} - 6Z_{01}^4 - 3Z_{01}^2}{Z_{01}}$$

$$\left(\frac{\partial^2\beta_S}{\partial p^2}\right)_T = \frac{1}{C_p}\left[C_V\left(\frac{\partial^2\beta_T}{\partial p^2}\right)_T + \beta_T\left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial p^2}\right)_T + 2\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T\right.$$
$$\left. -2\left(\frac{\partial\beta_S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T - \beta_S\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial p^2}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 w}{\partial p^2}\right)_T = \frac{3}{w}\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T^2 - \frac{w^3 M}{2}\left[\beta_S\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial p^2}\right)_T + \rho\left(\frac{\partial^2\beta_S}{\partial p^2}\right)_T + 2\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial\beta_S}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_\mathrm{JT}}{\partial p^2}\right)_T = \frac{1}{C_p}\left\{-2\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial\mu_\mathrm{JT}}{\partial p}\right)_T - \mu_\mathrm{JT}\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial p^2}\right)_T + \left[Z_{13} - Z_{12}Z_{01}\right.\right.$$
$$+(Z_{02} - Z_{01}^2)(-2Z_{11} + 4Z_{10}Z_{01}) + (Z_{11} - Z_{10}Z_{01})(2Z_{01}^2 - Z_{02})$$
$$\left.\left.-2Z_{01}(Z_{12} - Z_{11}Z_{01}) - Z_{10}(Z_{03} - Z_{03}Z_{01})\right]\right\}$$

Tab. B.13: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Z_{mn} bis zur vierten Ordnung für klassische und temperaturabhängige Potentiale (TAP) im NpT-Ensemble.

$$Z_{10} = -\frac{3N}{2}\beta^{-1} - \left\langle \hat{H} \right\rangle$$

$$Z_{20} = \frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2} + 3N\beta^{-1}\left\langle \hat{H} \right\rangle + \left\langle \hat{H}^2 \right\rangle$$

$$Z_{30} = -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(\frac{3N}{2}+2\right)\beta^{-3} - \frac{9N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2}\left\langle \hat{H} \right\rangle - \frac{9N}{2}\beta^{-1}\left\langle \hat{H}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{H}^3 \right\rangle$$

$$Z_{01} = -\beta \left\langle V \right\rangle$$

$$Z_{02} = \beta^2 \left\langle V^2 \right\rangle$$

$$Z_{03} = -\beta^3 \left\langle V^3 \right\rangle$$

$$Z_{04} = \beta^4 \left\langle V^4 \right\rangle$$

$$Z_{11} = \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle V \right\rangle + \beta\left\langle \hat{H}V \right\rangle$$

$$Z_{12} = -\left(\frac{3N}{2}-2\right)\beta\left\langle V^2 \right\rangle - \beta^2\left\langle \hat{H}V^2 \right\rangle$$

$$Z_{13} = \left(\frac{3N}{2}-3\right)\beta^2\left\langle V^3 \right\rangle + \beta^3\left\langle \hat{H}V^3 \right\rangle$$

$$Z_{21} = -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}-1\right)\beta^{-1}\left\langle V \right\rangle - 2\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle \hat{H}V \right\rangle - \beta\left\langle \hat{H}^2V \right\rangle$$

$$Z_{22} = \left(\frac{3N}{2}-2\right)\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle V^2 \right\rangle + 2\left(\frac{3N}{2}-2\right)\beta\left\langle \hat{H}V^2 \right\rangle + \beta^2\left\langle \hat{H}^2V^2 \right\rangle$$

$$Z_{10}^{\mathrm{TAP}} = -\frac{3N}{2}\beta^{-1} - \left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV \right\rangle$$

$$\begin{aligned} Z_{20}^{\mathrm{TAP}} = {} & \frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2} + 3N\beta^{-1}\left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV \right\rangle \\ & + \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)^2 \right\rangle - \left\langle 2\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2} \right\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{30}^{\mathrm{TAP}} = {} & -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(\frac{3N}{2}+2\right)\beta^{-3} - \frac{9N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\beta^{-2}\left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV \right\rangle \\ & - \frac{9N}{2}\beta^{-1}\left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)^2 \right\rangle + \frac{9N}{2}\beta^{-1}\left\langle 2\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2} \right\rangle \\ & + 3\left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)\left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2}\right) \right\rangle \\ & - \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)^3 \right\rangle - \left\langle 3\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2} + \beta\frac{\partial^3 U(\beta)}{\partial\beta^3} \right\rangle \end{aligned}$$

$$Z_{11}^{\mathrm{TAP}} = \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left\langle V \right\rangle + \beta\left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)V \right\rangle$$

Tab. B.13: Fortsetzung.

$$Z_{12}^{\mathrm{TAP}} = -\left(\frac{3N}{2} - 2\right)\beta\left\langle V^2\right\rangle - \beta^2\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)V^2\right\rangle$$

$$Z_{13}^{\mathrm{TAP}} = \left(\frac{3N}{2} - 3\right)\beta^2\left\langle V^3\right\rangle + \beta^3\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)V^3\right\rangle$$

$$\begin{aligned} Z_{21}^{\mathrm{TAP}} = &-\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2} - 1\right)\beta^{-1}\left\langle V\right\rangle - 2\left(\frac{3N}{2} - 1\right)\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)V\right\rangle \\ &-\beta\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)^2 V\right\rangle + \beta\left\langle\left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2}\right)V\right\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{22}^{\mathrm{TAP}} = &\left[\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2} - 3\right) + 2\right]\left\langle V^2\right\rangle + 2\left(\frac{3N}{2} - 2\right)\beta\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)V^2\right\rangle \\ &+\beta^2\left\langle\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + pV\right)^2 V^2\right\rangle - \beta^2\left\langle\left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2}\right)V^2\right\rangle \end{aligned}$$

B.4 Das großkanonische Ensemble

Tab. B.14: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{J}_{mno}$ vom dimensionslosen thermodynamischen Potential $-\beta J$ im μVT-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Ψ_{mno}.

$$\mathcal{J}_{100} = \left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial\beta}\right]_{V,\mu} = \left[\frac{\partial\left(\ln\Psi\right)}{\partial\beta}\right]_{V,\mu} = \frac{1}{\Psi}\frac{\partial\Psi}{\partial\beta} = \Psi_{100}$$

$$\mathcal{J}_{200} = \Psi_{200} - \Psi_{100}^2$$

$$\mathcal{J}_{300} = \Psi_{300} + 2\Psi_{100}^3 - 3\Psi_{100}\Psi_{200}$$

$$\mathcal{J}_{010} = \left[\frac{\partial\left(-\beta J\right)}{\partial V}\right]_{\beta,\mu} = \left[\frac{\partial\left(\ln\Psi\right)}{\partial V}\right]_{\beta,\mu} = \frac{1}{\Psi}\frac{\partial\Psi}{\partial V} = \Psi_{010}$$

$$\mathcal{J}_{020} = \Psi_{020} - \Psi_{010}^2$$

$$\mathcal{J}_{030} = \Psi_{030} + 2\Psi_{010}^3 - 3\Psi_{010}\Psi_{020}$$

$$\mathcal{J}_{001} = \left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial\mu}\right]_{\beta,V} = \left[\frac{\partial\left(\ln\Psi\right)}{\partial\mu}\right]_{\beta,V} = \frac{1}{\Psi}\frac{\partial\Psi}{\partial\mu} = \Psi_{001}$$

$$\mathcal{J}_{002} = \Psi_{002} - \Psi_{001}^2$$

$$\mathcal{J}_{003} = \Psi_{003} + 2\Psi_{001}^3 - 3\Psi_{001}\Psi_{002}$$

$$\mathcal{J}_{110} = \Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}$$

$$\mathcal{J}_{101} = \Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001}$$

$$\mathcal{J}_{011} = \Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}$$

$$\mathcal{J}_{120} = \Psi_{120} - \Psi_{100}\Psi_{020} - 2\Psi_{110}\Psi_{010} + 2\Psi_{100}\Psi_{010}^2$$

$$\mathcal{J}_{210} = \Psi_{210} - \Psi_{010}\Psi_{200} - 2\Psi_{110}\Psi_{100} + 2\Psi_{010}\Psi_{100}^2$$

$$\mathcal{J}_{102} = \Psi_{102} - \Psi_{100}\Psi_{002} - 2\Psi_{101}\Psi_{001} + 2\Psi_{100}\Psi_{001}^2$$

$$\mathcal{J}_{201} = \Psi_{201} - \Psi_{001}\Psi_{200} - 2\Psi_{101}\Psi_{100} + 2\Psi_{001}\Psi_{100}^2$$

$$\mathcal{J}_{012} = \Psi_{012} - \Psi_{010}\Psi_{002} - 2\Psi_{011}\Psi_{001} + 2\Psi_{010}\Psi_{001}^2$$

$$\mathcal{J}_{021} = \Psi_{021} - \Psi_{001}\Psi_{020} - 2\Psi_{011}\Psi_{010} + 2\Psi_{001}\Psi_{010}^2$$

$$\mathcal{J}_{111} = \Psi_{111} - \Psi_{100}\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{101} - \Psi_{001}\Psi_{110} + 2\Psi_{100}\Psi_{010}\Psi_{001}$$

Tab. B.15: Allgemeine Ausdrücke für die Größen L, p und N und deren partielle Ableitungen nach β, V und μ als Kombination von Phasenraumfunktionen Ψ_{mno} im μVT-Ensemble.

$$L = -\left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial\beta}\right]_{V,\mu} = -\Psi_{100}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} = \Psi_{100}^2 - \Psi_{200}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \Psi_{100}\Psi_{010} - \Psi_{110}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} = \Psi_{100}\Psi_{001} - \Psi_{101}$$

$$p = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial V}\right]_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\Psi_{010}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} = -\beta^{-2}\Psi_{010} + \beta^{-1}\left(\Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}\right)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\left(\Psi_{020} - \Psi_{010}^2\right)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} = \beta^{-1}\left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)$$

$$N = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta J)}{\partial\mu}\right]_{\beta,V} = \beta^{-1}\Psi_{001}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial\beta}\right)_{V,\mu} = -\beta^{-2}\Psi_{001} + \beta^{-1}\left(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001}\right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} = \beta^{-1}\left(\Psi_{002} - \Psi_{001}^2\right)$$

Tab. B.16: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Ψ_{mno} im μVT-Ensemble.

$$\rho = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{\beta,V} = \frac{\Psi_{001}}{\beta V}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(\Psi_{200} - \Psi_{100}^2) - \frac{\left[\Psi_{001} - \beta(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001})\right]^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right\}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = C_V + VT\beta_T\,\gamma_V^2 = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(\Psi_{200} - \Psi_{100}^2) - \frac{\left[\Psi_{001} - \beta(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001})\right]^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2} - \frac{\left[\Psi_{010} - \beta\left(\Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}\right) - \left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)\dfrac{\Psi_{001} - \beta\left(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001}\right)}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right]^2}{\Psi_{020} - \Psi_{010}^2 - \dfrac{\left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}}\right\}$$

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = k_\mathrm{B}\left[\Psi_{010} - \beta\left(\Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}\right) - \left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)\frac{\Psi_{001} - \beta\left(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001}\right)}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right]$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \beta_T\gamma_V = -k_\mathrm{B}\frac{\beta}{V}\,\frac{\Psi_{010} - \beta\left(\Psi_{110} - \Psi_{100}\Psi_{010}\right) - \left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)\dfrac{\Psi_{001} - \beta\left(\Psi_{101} - \Psi_{100}\Psi_{001}\right)}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}}{\Psi_{020} - \Psi_{010}^2 - \dfrac{\left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{\beta}{V}\left[\Psi_{020} - \Psi_{010}^2 - \frac{\left(\Psi_{011} - \Psi_{010}\Psi_{001}\right)^2}{\Psi_{002} - \Psi_{001}^2}\right]^{-1}$$

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} = \beta_T\frac{C_V}{C_p}$$

$$w = \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}\right]^{1/2} = \left(\frac{V}{NM\beta_S}\right)^{1/2} = \left(\frac{V\,C_p}{NM\beta_T\,C_V}\right)^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N} = \frac{V}{C_p}\left(T\,\alpha_p - 1\right)$$

Tab. B.17: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ψ_{mno} bis zur dritten Ordnung für klassische Potentiale im μVT-Ensemble.

$$\Psi_{100} = \left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\langle N\rangle - \langle U\rangle$$

$$\Psi_{200} = \left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)^2\langle N^2\rangle + \frac{3}{2}\beta^{-2}\langle N\rangle + (3\beta^{-1} - 2\mu)\langle NU\rangle + \langle U^2\rangle$$

$$\begin{aligned}\Psi_{300} = {} & \left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)^3\langle N^3\rangle + \frac{9}{2}\left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\beta^{-2}\langle N^2\rangle - 3\beta^{-3}\langle N\rangle - \frac{9}{2}\beta^{-2}\langle NU\rangle \\ & -3\left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)^2\langle N^2U\rangle + 3\left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\langle NU^2\rangle - \langle U^3\rangle\end{aligned}$$

$$\Psi_{010} = \frac{\langle N\rangle}{V} - \beta\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$\Psi_{020} = \frac{\langle N^2\rangle}{V^2} - \frac{\langle N\rangle}{V^2} - 2\frac{\beta}{V}\left\langle N\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle + \beta^2\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Psi_{030} = {} & \frac{\langle N^3 - 3N^2 + 2N\rangle}{V^3} - \frac{3\beta}{V}\left\langle\frac{N^2 - N}{V}\frac{\partial U}{\partial V} + N\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \beta N\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right\rangle \\ & +3\beta^2\left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle - \beta^3\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^3\right\rangle\end{aligned}$$

$$\Psi_{001} = \beta\langle N\rangle$$

$$\Psi_{002} = \beta^2\langle N^2\rangle$$

$$\Psi_{003} = \beta^3\langle N^3\rangle$$

$$\Psi_{110} = \left(\mu - \frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\frac{\langle N^2\rangle}{V} + \left(\frac{3}{2} - \mu\beta\right)\left\langle N\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - \frac{1}{V}\langle NU\rangle - \left\langle\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \beta\left\langle U\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$\Psi_{101} = \left(\mu\beta - \frac{3}{2}\right)\langle N^2\rangle + \langle N\rangle - \beta\langle NU\rangle$$

$$\Psi_{011} = \beta\frac{\langle N^2\rangle}{V} - \beta^2\left\langle N\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Psi_{210} = {} & \beta^{-2}\left\langle\left(\frac{9}{4}N^2 + \frac{3}{2}N\right)\left(\frac{N}{V} - \beta\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right\rangle + \frac{3}{\beta V}\langle N^2(U - \mu N)\rangle + 3\beta^{-1}\left\langle N\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle \\ & -3\left\langle N(U - \mu N)\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \frac{1}{V}\langle N(U - \mu N)^2\rangle + 2\left\langle(U - \mu N)\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle \\ & -\beta\left\langle(U - \mu N)^2\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle\end{aligned}$$

Tab. B.17: Fortsetzung.

$$\Psi_{120} = \frac{1}{V^2}\left\langle (N^2-N)\left[\left(\mu-\frac{3}{2}\beta^{-1}\right)N-U\right]\right\rangle + \frac{2}{V}\left\langle \frac{\partial U}{\partial V}\left[\left(\frac{3}{2}-\beta\mu\right)N^2+\beta NU-N\right]\right\rangle + \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\left[\left(\frac{3}{2}-\beta\mu\right)N+\beta U-1\right]\right\rangle + \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\left[\left(\beta^2\mu-\frac{3}{2}\beta\right)N-\beta^2U+2\beta\right]\right\rangle$$

$$\Psi_{102} = \left(\beta^2\mu-\frac{3}{2}\beta\right)\langle N^3\rangle + 2\beta\langle N^2\rangle - \beta^2\langle N^2U\rangle$$

$$\Psi_{201} = \beta^{-1}\left(\frac{9}{4}\langle N^3\rangle - \frac{3}{2}\langle N^2\rangle\right) + 3\langle N^2(U-\mu N)\rangle - 2\langle N(U-\mu N)\rangle + \beta\langle N(U-\mu N)^2\rangle$$

$$\Psi_{012} = \beta^2\frac{\langle N^3\rangle}{V} - \beta^3\left\langle N^2\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$\Psi_{021} = \beta\frac{\langle N^3\rangle - \langle N^2\rangle}{V^2} - \frac{2\beta^2}{V}\left\langle N^2\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle - \beta^2\left\langle N\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\rangle + \beta^3\left\langle N\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\right\rangle$$

$$\Psi_{111} = \left(\mu\beta-\frac{3}{2}\right)\frac{\langle N^3\rangle}{V} + \left(\frac{3}{2}\beta-\mu\beta^2\right)\left\langle N^2\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \frac{\langle N^2\rangle}{V} - \frac{\beta}{V}\langle N^2U\rangle - 2\beta\left\langle N\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle + \beta^2\left\langle NU\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

Tab. B.18: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ψ_{mno} mit mindestens einer partiellen Ableitung nach der Temperatur bis zur zweiten Ordnung für temperaturabhängige Potentiale (TAP) im μVT-Ensemble.

$$\Psi_{100}^{\mathrm{TDP}} = \left(\mu-\frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\langle N\rangle - \left\langle U(\beta)+\beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle$$

$$\Psi_{200}^{\mathrm{TAP}} = -3\beta^{-1}\left(\mu-\frac{3}{4}\beta^{-1}\right)\langle N^2\rangle + \frac{3}{2}\beta^{-2}\langle N\rangle + 3\beta^{-1}\left\langle N\left(U(\beta)+\beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right)\right\rangle + \left\langle\left(U(\beta)+\beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}-\mu N\right)^2\right\rangle - 2\left\langle\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial\beta^2}\right\rangle$$

$$\Psi_{110}^{\mathrm{TAP}} = \left(\mu-\frac{3}{2}\beta^{-1}\right)\frac{\langle N^2\rangle}{V} + \left(\frac{3}{2}-\mu\beta\right)\left\langle N\frac{\partial U(\beta)}{\partial V}\right\rangle - \frac{1}{V}\left\langle N\left(U(\beta)+\beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right)\right\rangle + \beta\left\langle\frac{\partial U(\beta)}{\partial V}\left(U(\beta)+\beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right)\right\rangle - \left\langle\frac{\partial U(\beta)}{\partial V}\right\rangle - \beta\left\langle\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial V\partial\beta}\right\rangle$$

$$\Psi_{101}^{\mathrm{TAP}} = \left(\mu\beta-\frac{3}{2}\right)\langle N^2\rangle + \langle N\rangle - \beta\left\langle N\left(U(\beta)+\beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial\beta}\right)\right\rangle$$

B.5 Das isenthalp-isobare Ensemble

Tab. B.19: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{S}^{\Omega}_{mn}$ vom Logarithmus des Phasenraumvolumens $\ln\Omega$ und $\mathcal{S}^{\omega}_{mn}$ vom Logarithmus der Phasenraumdichte $\ln\omega$ im NpH-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Ω_{mn}.

$\mathcal{S}_{10} \stackrel{\Omega}{=} \Omega_{00}^{-1}$	$\mathcal{S}_{10} \stackrel{\omega}{=} \Omega_{20}$
$\mathcal{S}_{20} \stackrel{\Omega}{=} -\Omega_{00}^{-2} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{20}$	$\mathcal{S}_{20} \stackrel{\omega}{=} -\Omega_{20}^{2} + \Omega_{30}\Omega_{20}$
$\mathcal{S}_{30} \stackrel{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3} - 3\Omega_{00}^{-2}\Omega_{20} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{30}$	$\mathcal{S}_{30} \stackrel{\omega}{=} 2\Omega_{20}^{3} - 3\Omega_{20}\Omega_{30} + \Omega_{40}$
$\mathcal{S}_{01} \stackrel{\Omega}{=} \Omega_{00}^{-1}\Omega_{01}$	$\mathcal{S}_{01} \stackrel{\Omega}{=} \Omega_{11}$
$\mathcal{S}_{02} \stackrel{\Omega}{=} -\Omega_{00}^{-2}\Omega_{01}^{2} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{02}$	$\mathcal{S}_{02} \stackrel{\omega}{=} -\Omega_{11}^{2} + \Omega_{12}$
$\mathcal{S}_{03} \stackrel{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3}\Omega_{01}^{3} - 3\Omega_{00}^{-2}\Omega_{02}\Omega_{01} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{03}$	$\mathcal{S}_{03} \stackrel{\omega}{=} 2\Omega_{11}^{3} - 3\Omega_{12}\Omega_{11} + \Omega_{13}$
$\mathcal{S}_{11} \stackrel{\Omega}{=} -\Omega_{00}^{-2}\Omega_{01} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{11}$	$\mathcal{S}_{11} \stackrel{\omega}{=} -\Omega_{20}\Omega_{11} + \Omega_{21}$
$\mathcal{S}_{12} \stackrel{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3}\Omega_{01}^{2} - 2\Omega_{00}^{-2}\Omega_{11}\Omega_{01} - \Omega_{00}^{-2}\Omega_{02} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{12}$	$\mathcal{S}_{12} \stackrel{\omega}{=} 2\Omega_{20}\Omega_{11}^{2} - 2\Omega_{21}\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{12} + \Omega_{22}$
$\mathcal{S}_{21} \stackrel{\Omega}{=} 2\Omega_{00}^{-3}\Omega_{01} - \Omega_{00}^{-2}\Omega_{20}\Omega_{01} - 2\Omega_{00}^{-2}\Omega_{11} + \Omega_{00}^{-1}\Omega_{21}$	$\mathcal{S}_{21} \stackrel{\omega}{=} 2\Omega_{20}^{2}\Omega_{11} - \Omega_{30}\Omega_{11} - 2\Omega_{20}\Omega_{21} + \Omega_{31}$

Tab. B.20: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Ω_{mn} abgeleitet von der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$ im NpH-Ensemble.

$$T \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p^{-1} = \frac{\Omega_{00}}{k_\mathrm{B}}$$

$$\rho \overset{\Omega}{=} -\frac{N}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H^{-1} = -\Omega_{01}$$

$$C_V \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B}\left(1-\Omega_{00}\Omega_{20}\right)^{-1} \times \left[1 + \frac{\Omega_{00}\left(\Omega_{11}-\Omega_{20}\Omega_{01}\right)^2}{\left(1-\Omega_{00}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{11}\Omega_{01}-\Omega_{02}\right)-\left(\Omega_{01}-\Omega_{00}\Omega_{11}\right)\left(\Omega_{20}\Omega_{01}-\Omega_{11}\right)}\right]$$

$$C_p \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B}\left(1-\Omega_{00}\Omega_{20}\right)^{-1}$$

$$\gamma_V \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{11}-\Omega_{20}\Omega_{01}\right)}{\left(1-\Omega_{00}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{11}\Omega_{01}-\Omega_{02}\right)-\left(\Omega_{01}-\Omega_{00}\Omega_{11}\right)\left(\Omega_{20}\Omega_{01}-\Omega_{11}\right)}$$

$$\alpha_p \overset{\Omega}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{\Omega_{01}}\left(\Omega_{11}-\Omega_{01}\Omega_{20}\right) = \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{11}-\Omega_{20}\Omega_{01}\right)}{\Omega_{01}\left(1-\Omega_{00}\Omega_{20}\right)}$$

$$\beta_T \overset{\Omega}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \Omega_{11} - \frac{\Omega_{02}}{\Omega_{01}} - \left(\Omega_{20}-\frac{\Omega_{11}}{\Omega_{01}}\right)\frac{\Omega_{01}-\Omega_{00}\Omega_{11}}{1-\Omega_{00}\Omega_{20}}$$

$$\beta_S \overset{\Omega}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \beta_T\frac{C_V}{C_p} = 2\Omega_{11} - \Omega_{20}\Omega_{01} - \Omega_{02}\Omega_{01}^{-1}$$

$$w \overset{\Omega}{=} \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]^{1/2} = \left(\frac{\Omega_{01}^2}{NM\left(\Omega_{02}+\Omega_{20}\Omega_{01}^2-2\Omega_{11}\Omega_{01}\right)}\right)^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} \overset{\Omega}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = k_\mathrm{B}^{-1}\left(\Omega_{01}-\Omega_{00}\Omega_{11}\right)$$

Tab. B.21: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Ω_{mn} abgeleitet von der Entropiedefinition $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$ im NpH-Ensemble.

$$T \overset{\omega}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p^{-1} = \frac{\Omega_{10}}{k_\mathrm{B}\Omega_{20}}$$

$$\rho \overset{\omega}{=} -\frac{N}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H^{-1} = -\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1}$$

$$C_V \overset{\omega}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_\mathrm{B}\left(1-\Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)^{-1} \times \left[1+\frac{\left(\Omega_{21}\Omega_{20}-\Omega_{30}\Omega_{11}\right)^2}{\left(\Omega_{20}^3-\Omega_{30}\Omega_{20}\right)\left(\Omega_{21}\Omega_{11}-\Omega_{12}\Omega_{20}\right)-\left(\Omega_{11}\Omega_{20}-\Omega_{21}\right)\left(\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}-\Omega_{21}\Omega_{20}^2\right)}\right]$$

$$C_p \overset{\omega}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = k_\mathrm{B}\left(1-\Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)^{-1}$$

$$\gamma_V \overset{\omega}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{21}\Omega_{20}-\Omega_{30}\Omega_{11}\right)}{\left(1-\Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)\left(\Omega_{21}\Omega_{11}-\Omega_{12}\Omega_{20}\right)-\left(\Omega_{11}\Omega_{20}-\Omega_{21}\right)\left(\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-2}-\Omega_{21}\Omega_{20}^{-1}\right)}$$

$$\alpha_p \overset{\omega}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{k_\mathrm{B}\left(\Omega_{21}-\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1}\right)}{\Omega_{11}\left(1-\Omega_{30}\Omega_{20}^{-2}\right)}$$

$$\beta_T \overset{\omega}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\Omega_{21}}{\Omega_{20}}-\frac{\Omega_{12}}{\Omega_{11}}-\left(\frac{\Omega_{30}}{\Omega_{20}}-\frac{\Omega_{21}}{\Omega_{11}}\right)\frac{\Omega_{11}\Omega_{20}-\Omega_{21}}{\Omega_{20}^2-\Omega_{30}}$$

$$\beta_S \overset{\Omega}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \beta_T\frac{C_V}{C_p} = 2\Omega_{21}\Omega_{20}^{-1}-\Omega_{30}\Omega_{11}\Omega_{20}^{-2}-\Omega_{12}\Omega_{11}^{-1}$$

$$w \overset{\omega}{=} \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]^{1/2} = \left(\frac{\Omega_{11}^2\Omega_{20}}{NM\left(\Omega_{12}\Omega_{20}^2+\Omega_{30}\Omega_{11}^2-2\Omega_{21}\Omega_{11}\Omega_{20}\right)}\right)^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} \overset{\omega}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = k_\mathrm{B}^{-1}\left(\Omega_{11}\Omega_{20}^{-1}-\Omega_{21}\Omega_{20}^{-2}\right)$$

Tab. B.22: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ω_{mn} bis zur dritten Ordnung im NpH-Ensemble.

$$\Omega_{00} = \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} \langle H - U - pV \rangle$$

$$\Omega_{10} = 1$$

$$\Omega_{20} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (H - U - pV)^{-1} \right\rangle$$

$$\Omega_{30} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (H - U - pV)^{-2} \right\rangle$$

$$\Omega_{01} = - \langle V \rangle$$

$$\Omega_{02} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left\langle (H - U - pV)^{-1} V^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{03} = \left(1 - \frac{3N}{2}\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (H - U - pV)^{-2} V^3 \right\rangle$$

$$\Omega_{11} = \left(1 - \frac{3N}{2}\right) \left\langle (H - U - pV)^{-1} V \right\rangle$$

$$\Omega_{12} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (H - U - pV)^{-2} V^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{21} = \left(1 - \frac{3N}{2}\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) \left\langle (H - U - pV)^{-2} V \right\rangle$$

B.6 Die großadiabaten Ensembles

Tab. B.23: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{S}^{\Omega}_{mno}$ vom Logarithmus des Phasenraumvolumens $\ln\Omega$ und $\mathcal{S}^{\omega}_{mn}$ vom Logarithmus der Phasenraumdichte $\ln\omega$ im μVL- und μpR-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Ω_{mno}.

$\mathcal{S}_{100} \overset{\Omega}{=} \Omega_{000}^{-1}$	$\mathcal{S}_{100} \overset{\omega}{=} \Omega_{200}$
$\mathcal{S}_{200} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{000}^{-2} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{200}$	$\mathcal{S}_{200} \overset{\omega}{=} -\Omega_{200}^{2} + \Omega_{300}$
$\mathcal{S}_{300} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3} - 3\Omega_{000}^{-2}\Omega_{200} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{300}$	$\mathcal{S}_{300} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{200}^{3} - 3\Omega_{200}\Omega_{300} + \Omega_{400}$
$\mathcal{S}_{010} \overset{\Omega}{=} \Omega_{000}^{-1}\Omega_{010}$	$\mathcal{S}_{010} \overset{\omega}{=} \Omega_{110}$
$\mathcal{S}_{020} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{000}^{-2}\Omega_{010}^{2} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{020}$	$\mathcal{S}_{020} \overset{\omega}{=} -\Omega_{110}^{2} + \Omega_{120}$
$\mathcal{S}_{030} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{010}^{3} - 3\Omega_{000}^{-2}\Omega_{020}\Omega_{010} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{030}$	$\mathcal{S}_{030} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{110}^{3} - 3\Omega_{120}\Omega_{110} + \Omega_{130}$
$\mathcal{S}_{001} \overset{\Omega}{=} \Omega_{000}^{-1}\Omega_{001}$	$\mathcal{S}_{001} \overset{\omega}{=} \Omega_{101}$
$\mathcal{S}_{002} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{000}^{-2}\Omega_{001}^{2} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{002}$	$\mathcal{S}_{002} \overset{\omega}{=} -\Omega_{101}^{2} + \Omega_{102}$
$\mathcal{S}_{003} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{001}^{3} - 3\Omega_{000}^{-2}\Omega_{002}\Omega_{001} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{003}$	$\mathcal{S}_{003} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{101}^{3} - 3\Omega_{102}\Omega_{101} + \Omega_{103}$
$\mathcal{S}_{110} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{000}^{-2}\Omega_{010} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{110}$	$\mathcal{S}_{110} \overset{\omega}{=} -\Omega_{200}\Omega_{110} + \Omega_{210}$
$\mathcal{S}_{101} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{000}^{-2}\Omega_{001} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{101}$	$\mathcal{S}_{101} \overset{\omega}{=} -\Omega_{200}\Omega_{101} + \Omega_{201}$
$\mathcal{S}_{011} \overset{\Omega}{=} -\Omega_{000}^{-2}\Omega_{010}\Omega_{001} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{011}$	$\mathcal{S}_{011} \overset{\omega}{=} -\Omega_{110}\Omega_{101} + \Omega_{111}$
$\mathcal{S}_{120} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{010}^{2} - 2\Omega_{000}^{-2}\Omega_{110}\Omega_{010} - \Omega_{000}^{-2}\Omega_{020} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{120}$	$\mathcal{S}_{120} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{200}\Omega_{110}^{2} - 2\Omega_{210}\Omega_{110} - \Omega_{200}\Omega_{120} + \Omega_{220}$
$\mathcal{S}_{210} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{010} - \Omega_{000}^{-2}\Omega_{200}\Omega_{010} - 2\Omega_{000}^{-2}\Omega_{110} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{210}$	$\mathcal{S}_{210} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{200}^{2}\Omega_{110} - \Omega_{300}\Omega_{110} - 2\Omega_{200}\Omega_{210} + \Omega_{310}$
$\mathcal{S}_{102} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{001}^{2} - 2\Omega_{000}^{-2}\Omega_{101}\Omega_{001} - \Omega_{000}^{-2}\Omega_{002} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{102}$	$\mathcal{S}_{102} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{200}\Omega_{101}^{2} - 2\Omega_{201}\Omega_{101} - \Omega_{200}\Omega_{102} + \Omega_{202}$
$\mathcal{S}_{201} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{001} - \Omega_{000}^{-2}\Omega_{200}\Omega_{001} - 2\Omega_{000}^{-2}\Omega_{101} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{201}$	$\mathcal{S}_{201} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{200}^{2}\Omega_{101} - \Omega_{300}\Omega_{101} - 2\Omega_{200}\Omega_{201} + \Omega_{301}$
$\mathcal{S}_{012} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{001}^{2}\Omega_{010} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{012} - \Omega_{000}^{-2}\left(2\Omega_{011}\Omega_{001} + \Omega_{002}\Omega_{010}\right)$	$\mathcal{S}_{012} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{101}\left(\Omega_{101}\Omega_{110} - \Omega_{111}\right) - \Omega_{102}\Omega_{110} + \Omega_{112}$
$\mathcal{S}_{021} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{010}^{2}\Omega_{001} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{021} - \Omega_{000}^{-2}\left(2\Omega_{011}\Omega_{010} + \Omega_{020}\Omega_{001}\right)$	$\mathcal{S}_{021} \overset{\omega}{=} 2\Omega_{110}\left(\Omega_{110}\Omega_{101} - \Omega_{111}\right) - \Omega_{120}\Omega_{101} + \Omega_{121}$
$\mathcal{S}_{111} \overset{\Omega}{=} 2\Omega_{000}^{-3}\Omega_{010}\Omega_{001} + \Omega_{000}^{-1}\Omega_{111} - \Omega_{000}^{-2}\left(\Omega_{110}\Omega_{001} + \Omega_{010}\Omega_{101} + \Omega_{011}\right)$	$\mathcal{S}_{111} \overset{\omega}{=} \Omega_{200}\left(2\Omega_{110}\Omega_{101} - \Omega_{111}\right) - \Omega_{210}\Omega_{101} - \Omega_{110}\Omega_{201} + \Omega_{211}$

Tab. B.24: Allgemeine Ausdrücke für die Zustandsgrößen T, p und N und ihre partiellen Ableitungen nach L, V und μ als Kombinationen der Phasenraumfunktionen Ω_{mno} im μVL-Ensemble für die Definition der Entropie $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$ mit dem Phasenraumvolumen Ω und die Definition der Entropie $S = k_\mathrm{B} \ln \omega$ mit der Phasenraumdichte ω. Die Ausdrücke für das μpR-Ensemble haben denselben Aufbau und werden durch Austausch von L und V durch p und R gewonnen.

$T = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,\mu}\right]^{-1} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\Omega_{000}$	$T = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,\mu}\right]^{-1} \overset{\omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\frac{1}{\Omega_{200}}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(1 - \Omega_{000}\Omega_{200}\right)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(1 - \frac{\Omega_{300}}{\Omega_{200}^2}\right)$
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(\Omega_{010} - \Omega_{000}\Omega_{110}\right)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(\frac{\Omega_{110}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{210}}{\Omega_{200}^2}\right)$
$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\Omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(\Omega_{001} - \Omega_{000}\Omega_{101}\right)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\omega}{=} k_\mathrm{B}^{-1}\left(\frac{\Omega_{101}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{201}}{\Omega_{200}^2}\right)$
$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\Omega}{=} \Omega_{010}$	$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{110}}{\Omega_{200}}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\Omega}{=} \Omega_{110} - \Omega_{010}\Omega_{200}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{210}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{110}\Omega_{300}}{\Omega_{200}^2}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\Omega}{=} \Omega_{020} - \Omega_{010}\Omega_{110}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{120}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{110}\Omega_{210}}{\Omega_{200}^2}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\Omega}{=} \Omega_{011} - \Omega_{010}\Omega_{101}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{111}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{110}\Omega_{201}}{\Omega_{200}^2}$
$N = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\Omega}{=} \Omega_{001}$	$N = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{101}}{\Omega_{200}}$
$\left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\Omega}{=} \Omega_{101} - \Omega_{001}\Omega_{200}$	$\left(\frac{\partial N}{\partial L}\right)_{V,\mu} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{201}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{101}\Omega_{300}}{\Omega_{200}^2}$
$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\Omega}{=} \Omega_{011} - \Omega_{001}\Omega_{110}$	$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{L,\mu} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{111}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{101}\Omega_{210}}{\Omega_{200}^2}$
$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\Omega}{=} \Omega_{002} - \Omega_{001}\Omega_{101}$	$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{L,V} \overset{\omega}{=} \frac{\Omega_{102}}{\Omega_{200}} - \frac{\Omega_{101}\Omega_{201}}{\Omega_{200}^2}$

Tab. B.25: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ω_{mno} bis zur dritten Ordnung im μVL-Ensemble.

$$\Omega_{000} = \left\langle \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} (L - U + \mu N) \right\rangle$$

$$\Omega_{100} = 1$$

$$\Omega_{200} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \right\rangle$$

$$\Omega_{300} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (L - U + \mu N)^{-2} \right\rangle$$

$$\Omega_{010} = \frac{2}{3V} \langle L - U + \mu N \rangle - \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle$$

$$\Omega_{020} = \left\langle \frac{2(N-1)}{3V^2} (L - U + \mu N) \right\rangle - \left\langle 2\frac{N}{V}\frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle + \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle$$

$$\Omega_{030} = \left\langle \frac{2(N-1)(N-2)}{3V^3} (L - U + \mu N) \right\rangle + \left\langle 3\left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{N}{V} (L - U + \mu N)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 \right\rangle - \left\langle 3\frac{N(N-1)}{V^2}\frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle - \left\langle 3\frac{N}{V}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle + \left\langle 3\left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (L - U + \mu N)^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^3 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial^3 U}{\partial V^3} \right\rangle$$

$$\Omega_{001} = \langle N \rangle$$

$$\Omega_{002} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} N^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{003} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (L - U + \mu N)^{-2} N^3 \right\rangle$$

$$\Omega_{110} = \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle$$

$$\Omega_{101} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} N \right\rangle$$

$$\Omega_{011} = \left\langle \frac{N^2}{V} \right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \frac{\partial U}{\partial V} N \right\rangle$$

$$\Omega_{120} = \left\langle \frac{N^2 - N}{V^2} \right\rangle - \left\langle 2\frac{N}{V}\frac{\partial U}{\partial V} \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \right\rangle + \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (L - U + \mu N)^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (L - U + \mu N)^{-1} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right\rangle$$

Tab. B.25: Fortsetzung.

$$\Omega_{210} = \left\langle \frac{N}{V}\left(\frac{3N}{2}-1\right)(L-U+\mu N)^{-1}\right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)(L-U+\mu N)^{-2}\frac{\partial U}{\partial V}\right\rangle$$

$$\Omega_{102} = \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)(L-U+\mu N)^{-2}N^2\right\rangle$$

$$\Omega_{201} = \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)(L-U+\mu N)^{-2}N\right\rangle$$

$$\Omega_{012} = \left\langle \frac{N^3}{V}\left(\frac{3N}{2}-1\right)(L-U+\mu N)^{-1}\right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)(L-U+\mu N)^{-2}\frac{\partial U}{\partial V}N^2\right\rangle$$

$$\Omega_{021} = \left\langle \frac{N^3-N^2}{V^2}\right\rangle - \left\langle 2\frac{N^2}{V}\frac{\partial U}{\partial V}\left(\frac{3N}{2}-1\right)(L-U+\mu N)^{-1}\right\rangle + \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)(L-U+\mu N)^{-2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2 N\right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)(L-U+\mu N)^{-1}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}N\right\rangle$$

$$\Omega_{111} = \left\langle \frac{N^2}{V}\left(\frac{3N}{2}-1\right)(L-U+\mu N)^{-1}\right\rangle - \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)(L-U+\mu N)^{-2}\frac{\partial U}{\partial V}N\right\rangle$$

Tab. B.26: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ω_{mno} bis zur dritten Ordnung im μpR-Ensemble.

$$\Omega_{000} = \left\langle \left(\frac{3N}{2}\right)^{-1} (R - U - pV + \mu N) \right\rangle$$

$$\Omega_{100} = 1$$

$$\Omega_{200} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (R - U - pV + \mu N)^{-1} \right\rangle$$

$$\Omega_{300} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} \right\rangle$$

$$\Omega_{010} = -\langle V \rangle$$

$$\Omega_{020} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (R - U - pV + \mu N)^{-1} V^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{030} = -\left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} V^3 \right\rangle$$

$$\Omega_{001} = \langle N \rangle$$

$$\Omega_{002} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (R - U - pV + \mu N)^{-1} N^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{003} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} N^3 \right\rangle$$

$$\Omega_{110} = -\left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (R - U - pV + \mu N)^{-1} V \right\rangle$$

$$\Omega_{101} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (R - U - pV + \mu N)^{-1} N \right\rangle$$

$$\Omega_{011} = -\left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (R - U - pV + \mu N)^{-1} VN \right\rangle$$

$$\Omega_{120} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} V^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{210} = -\left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} V \right\rangle$$

$$\Omega_{102} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} N^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{201} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} N \right\rangle$$

$$\Omega_{012} = -\left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} VN^2 \right\rangle$$

$$\Omega_{021} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} V^2 N \right\rangle$$

$$\Omega_{111} = -\left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\frac{3N}{2} - 2\right) (R - U - pV + \mu N)^{-2} VN \right\rangle$$

B.7 Das generalisierte Ensemble

Tab. B.27: Ausdrücke für die partiellen Ableitungen $\mathcal{Z}_{mno}$ vom dimensionslosen thermodynamischen Potential $-\beta Z$ im μpT-Ensemble bis zur dritten Ordnung als Kombination von Phasenraumfunktionen Ξ_{mno}.

$$\mathcal{Z}_{100} = \left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial\beta}\right]_{p,\mu} = \left[\frac{\partial\left(\ln\Xi\right)}{\partial\beta}\right]_{p,\mu} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\beta} = \Xi_{100}$$

$$\mathcal{Z}_{200} = \Xi_{200} - \Xi_{100}^2$$

$$\mathcal{Z}_{300} = \Xi_{300} + 2\Xi_{100}^3 - 3\Xi_{100}\Xi_{200}$$

$$\mathcal{Z}_{010} = \left[\frac{\partial\left(-\beta Z\right)}{\partial p}\right]_{\beta,\mu} = \left[\frac{\partial\left(\ln\Xi\right)}{\partial p}\right]_{\beta,\mu} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial p} = \Xi_{010}$$

$$\mathcal{Z}_{020} = \Xi_{020} - \Xi_{010}^2$$

$$\mathcal{Z}_{030} = \Xi_{030} + 2\Xi_{010}^3 - 3\Xi_{010}\Xi_{020}$$

$$\mathcal{Z}_{001} = \left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial\mu}\right]_{\beta,p} = \left[\frac{\partial\left(\ln\Xi\right)}{\partial\mu}\right]_{\beta,p} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\mu} = \Xi_{001}$$

$$\mathcal{Z}_{002} = \Xi_{002} - \Xi_{001}^2$$

$$\mathcal{Z}_{003} = \Xi_{003} + 2\Xi_{001}^3 - 3\Xi_{001}\Xi_{002}$$

$$\mathcal{Z}_{110} = \Xi_{110} - \Xi_{100}\Xi_{010}$$

$$\mathcal{Z}_{101} = \Xi_{101} - \Xi_{100}\Xi_{001}$$

$$\mathcal{Z}_{011} = \Xi_{011} - \Xi_{010}\Xi_{001}$$

$$\mathcal{Z}_{120} = \Xi_{120} - \Xi_{100}\Xi_{020} - 2\Xi_{110}\Xi_{010} + 2\Xi_{100}\Xi_{010}^2$$

$$\mathcal{Z}_{210} = \Xi_{210} - \Xi_{010}\Xi_{200} - 2\Xi_{110}\Xi_{100} + 2\Xi_{010}\Xi_{100}^2$$

$$\mathcal{Z}_{102} = \Xi_{102} - \Xi_{100}\Xi_{002} - 2\Xi_{101}\Xi_{001} + 2\Xi_{100}\Xi_{001}^2$$

$$\mathcal{Z}_{201} = \Xi_{201} - \Xi_{001}\Xi_{200} - 2\Xi_{101}\Xi_{100} + 2\Xi_{001}\Xi_{100}^2$$

$$\mathcal{Z}_{012} = \Xi_{012} - \Xi_{010}\Xi_{002} - 2\Xi_{011}\Xi_{001} + 2\Xi_{010}\Xi_{001}^2$$

$$\mathcal{Z}_{021} = \Xi_{021} - \Xi_{001}\Xi_{020} - 2\Xi_{011}\Xi_{010} + 2\Xi_{001}\Xi_{010}^2$$

$$\mathcal{Z}_{111} = \Xi_{111} - \Xi_{100}\Xi_{011} - \Xi_{010}\Xi_{101} - \Xi_{001}\Xi_{110} + 2\Xi_{100}\Xi_{010}\Xi_{001}$$

Tab. B.28: Allgemeine Ausdrücke für die Größen R, V und N und deren partielle Ableitungen nach β, p und μ in Abhängigkeit der Phasenraumfunktionen Ξ_{mno} im μpT-Ensemble.

$$R = -\left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial \beta}\right]_{p,\mu} = -\Xi_{100}$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial \beta}\right)_{p,\mu} = \Xi_{100}^2 - \Xi_{200}$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial p}\right)_{\beta,\mu} = \Xi_{100}\Xi_{010} - \Xi_{110}$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial \mu}\right)_{\beta,p} = \Xi_{100}\Xi_{001} - \Xi_{101}$$

$$V = -\beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial p}\right]_{\beta,\mu} = -\beta^{-1}\Xi_{010}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \beta}\right)_{p,\mu} = \beta^{-2}\Xi_{010} - \beta^{-1}\left(\Xi_{110} - \Xi_{100}\Xi_{010}\right)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\beta,\mu} = -\beta^{-1}\left(\Xi_{020} - \Xi_{010}^2\right)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{\beta,p} = -\beta^{-1}\left(\Xi_{011} - \Xi_{010}\Xi_{001}\right)$$

$$N = \beta^{-1}\left[\frac{\partial(-\beta Z)}{\partial \mu}\right]_{\beta,p} = \beta^{-1}\Xi_{001}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{p,\mu} = -\beta^{-2}\Xi_{001} + \beta^{-1}\left(\Xi_{101} - \Xi_{100}\Xi_{001}\right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{\beta,\mu} = \beta^{-1}\left(\Xi_{011} - \Xi_{010}\Xi_{001}\right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{\beta,p} = \beta^{-1}\left(\Xi_{002} - \Xi_{001}^2\right)$$

Tab. B.29: Gleichungen zur Berechnung ausgewählter thermodynamischer Zustandsgrößen mittels Phasenraumfunktionen Ξ_{mno} im μpT-Ensemble.

$$\rho = -\left(\frac{\partial Z}{\partial \mu}\right)_{\beta,p}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{\beta,\mu}^{-1} = -\frac{\Xi_{001}}{\Xi_{010}}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = C_p - VT\alpha_p^2\beta_T^{-1} = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(\Xi_{200}-\Xi_{100}^2) - \frac{\left[\Xi_{001}-\beta(\Xi_{101}-\Xi_{100}\Xi_{001})\right]^2}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2} - \frac{\left[\Xi_{010}-\beta\left(\Xi_{110}-\Xi_{100}\Xi_{010}\right)-\left(\Xi_{011}-\Xi_{010}\Xi_{001}\right)\dfrac{\Xi_{001}-\beta\left(\Xi_{101}-\Xi_{100}\Xi_{001}\right)}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}\right]^2}{\Xi_{020}-\Xi_{010}^2-\dfrac{\left(\Xi_{011}-\Xi_{010}\Xi_{001}\right)^2}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}}\right\}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = k_\mathrm{B}\left\{\beta^2(\Xi_{200}-\Xi_{100}^2) - \frac{\left[\Xi_{001}-\beta(\Xi_{101}-\Xi_{100}\Xi_{001})\right]^2}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}\right\}$$

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\alpha_p}{\beta_T}$$

$$= -k_\mathrm{B}\beta\frac{\Xi_{010}-\beta\left(\Xi_{110}-\Xi_{100}\Xi_{010}\right)-\left(\Xi_{011}-\Xi_{010}\Xi_{001}\right)\dfrac{\Xi_{001}-\beta\left(\Xi_{101}-\Xi_{100}\Xi_{001}\right)}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}}{\Xi_{020}-\Xi_{010}^2-\dfrac{\left(\Xi_{011}-\Xi_{010}\Xi_{001}\right)^2}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$= \frac{k_\mathrm{B}\beta}{\Xi_{010}}\left[\Xi_{010}-\beta\left(\Xi_{110}-\Xi_{100}\Xi_{010}\right)-\left(\Xi_{011}-\Xi_{010}\Xi_{001}\right)\frac{\Xi_{001}-\beta\left(\Xi_{101}-\Xi_{100}\Xi_{001}\right)}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}\right]$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{1}{\Xi_{010}}\left[\Xi_{020}-\Xi_{010}^2-\frac{\left(\Xi_{011}-\Xi_{010}\Xi_{001}\right)^2}{\Xi_{002}-\Xi_{001}^2}\right]$$

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} = \beta_T\frac{C_V}{C_p}$$

$$w = \left[-\frac{V^2}{NM}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}\right]^{1/2} = \left(\frac{V}{NM\beta_S}\right)^{1/2} = \left(\frac{V\,C_p}{NM\beta_T\,C_V}\right)^{1/2}$$

$$\mu_\mathrm{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N} = \frac{V}{C_p}\left(T\,\alpha_p - 1\right)$$

Tab. B.30: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ξ_{mno} bis zur dritten Ordnung für klassische Potentiale im μpT-Ensemble.

$$\Xi_{100} = \beta^{-1}\left\langle -\frac{3N}{2}\right\rangle - \langle U + pV - \mu N\rangle$$

$$\Xi_{200} = \beta^{-2}\left\langle \frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\right\rangle + 3\beta^{-1}\left\langle \left(U + pV - \mu N\right) N\right\rangle + \left\langle \left(U + pV - \mu N\right)^2\right\rangle$$

$$\Xi_{300} = \beta^{-3}\left\langle -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(\frac{3N}{2}+2\right)\right\rangle - \beta^{-2}\left\langle \frac{9N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(U + pV - \mu N\right)\right\rangle$$
$$-\beta^{-1}\left\langle \frac{9N}{2}\left(U + pV - \mu N\right)^2\right\rangle - \left\langle \left(U + pV - \mu N\right)^3\right\rangle$$

$$\Xi_{010} = -\beta\left\langle V\right\rangle$$

$$\Xi_{020} = \beta^2\left\langle V^2\right\rangle$$

$$\Xi_{030} = -\beta^3\left\langle V^3\right\rangle$$

$$\Xi_{001} = \beta\left\langle N\right\rangle$$

$$\Xi_{002} = \beta^2\left\langle N^2\right\rangle$$

$$\Xi_{003} = \beta^3\left\langle N^3\right\rangle$$

$$\Xi_{110} = \left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)V\right\rangle + \beta\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)V\right\rangle$$

$$\Xi_{101} = \left\langle \left(1-\frac{3N}{2}\right)N\right\rangle - \beta\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)N\right\rangle$$

$$\Xi_{011} = -\beta^2\left\langle VN\right\rangle$$

$$\Xi_{120} = \beta\left\langle \left(2-\frac{3N}{2}\right)V^2\right\rangle - \beta^2\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)V^2\right\rangle$$

$$\Xi_{210} = \beta^{-1}\left\langle -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}-1\right)V\right\rangle - 2\left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(U + pV - \mu N\right)V\right\rangle$$
$$-\beta\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)^2 V\right\rangle$$

$$\Xi_{102} = \beta\left\langle \left(2-\frac{3N}{2}\right)N^2\right\rangle - \beta^2\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)N^2\right\rangle$$

$$\Xi_{201} = \beta^{-1}\left\langle -\frac{3N}{2}\left(1-\frac{3N}{2}\right)N\right\rangle - 2\left\langle \left(1-\frac{3N}{2}\right)\left(U + pV - \mu N\right)N\right\rangle$$
$$+\beta\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)^2 N\right\rangle$$

$$\Xi_{012} = -\beta^3\left\langle VN^2\right\rangle$$

$$\Xi_{021} = \beta^3\left\langle V^2N\right\rangle$$

$$\Xi_{111} = \beta\left\langle \left(\frac{3N}{2}-2\right)VN\right\rangle + \beta^2\left\langle \left(U + pV - \mu N\right)VN\right\rangle$$

Tab. B.31: Explizite Ausdrücke für die Phasenraumfunktionen Ξ_{mno} bis zur dritten Ordnung für temperaturabhängige Potentiale (TAP) im μpT-Ensemble.

$$\Xi_{100}^{\mathrm{TAP}} = \left\langle -\frac{3N}{2} \right\rangle \beta^{-1} - \left\langle U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N \right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Xi_{200}^{\mathrm{TAP}} = {} & \left\langle \frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\right\rangle \beta^{-2} + 3\beta^{-1}\left\langle N\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)\right\rangle \\ & + \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)^2 \right\rangle - \left\langle 2\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial \beta^2}\right\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Xi_{300}^{\mathrm{TAP}} = {} & \left\langle -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(\frac{3N}{2}+2\right)\right\rangle \beta^{-3} \\ & -\beta^{-2}\left\langle \frac{9N}{2}\left(\frac{3N}{2}+1\right)\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)\right\rangle \\ & -\beta^{-1}\left\langle \frac{9N}{2}\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV\right)^2\right\rangle + \beta^{-1}\left\langle \frac{9N}{2}\left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial \beta^2}\right)\right\rangle \\ & + 3\left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)\left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial \beta^2}\right)\right\rangle \\ & - \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)^3\right\rangle - \left\langle 3\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial \beta^2} + \beta\frac{\partial^3 U(\beta)}{\partial \beta^3}\right\rangle\end{aligned}$$

$$\Xi_{110}^{\mathrm{TAP}} = \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 1\right) V \right\rangle + \beta \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) V \right\rangle$$

$$\Xi_{101}^{\mathrm{TAP}} = \left\langle \left(1 - \frac{3N}{2}\right) N \right\rangle - \beta \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) N \right\rangle$$

$$\Xi_{120}^{\mathrm{TAP}} = \beta \left\langle -\left(\frac{3N}{2} - 2\right) V^2 \right\rangle - \beta^2 \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) V^2 \right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Xi_{210}^{\mathrm{TAP}} = {} & \beta^{-1}\left\langle -\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}-1\right) V\right\rangle - 2\left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) V\right\rangle \\ & -\beta\left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)^2 V\right\rangle + \beta\left\langle \left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial \beta^2}\right) V\right\rangle\end{aligned}$$

$$\Xi_{102}^{\mathrm{TAP}} = \beta \left\langle -\left(\frac{3N}{2} - 2\right) N^2 \right\rangle - \beta^2 \left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) N^2 \right\rangle$$

$$\begin{aligned}\Xi_{201}^{\mathrm{TAP}} = {} & \beta^{-1}\left\langle \frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}-1\right) N\right\rangle + 2\left\langle \left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) N\right\rangle \\ & +\beta\left\langle \left(U(\beta) + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right)^2 N\right\rangle - \beta\left\langle \left(2\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + \beta\frac{\partial^2 U(\beta)}{\partial \beta^2}\right) N\right\rangle\end{aligned}$$

$$\Xi_{111}^{\mathrm{TAP}} = \beta \left\langle \left(\frac{3N}{2} - 2\right) VN \right\rangle + \beta^2 \left\langle \left(U + \beta\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} + pV - \mu N\right) VN \right\rangle$$

B.8 Allgemeine Gleichungen der Phasenraumvolumina und Phasenraumfunktionen der acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik

Tab. B.32: Phasenraumvolumina der acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik.

$$\Omega(N,V,E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\int \Theta\left(E - \mathscr{H}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\Omega(N,p,H) = \frac{N}{N!h^{3N}} \int_0^\infty \int\int V^{-1}\, \Theta\left(H - pV - \mathscr{H}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V$$

$$\Omega(\mu,V,L) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int\int \Theta\left(L + \mu N - \mathscr{H}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\Omega(\mu,p,R) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!h^{3N}} \int_0^\infty \int\int V^{-1} \Theta\left(R - pV + \mu N - \mathscr{H}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V$$

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int\int e^{-\beta E}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$Z(N,p,T) = \frac{N}{N!\, h^{3N}} \int_0^\infty \int\int V^{-1} e^{-\beta(E+pV)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V$$

$$\Psi(\mu,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int\int e^{-\beta(E-\mu N)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\Xi(\mu,p,T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!\, h^{3N}} \int_0^\infty \int\int V^{-1} e^{-\beta(E+pV-\mu N)}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}V$$

Tab. B.33: Allgemeine Gleichungen der Phasenraumfunktionen beliebiger Ordnung der acht grundlegenden Ensembles der statistischen Mechanik aus Ensemblemitttelwerten.

$$\Omega_{mn}(N,V,E) = \left\langle \left(\frac{N}{V}\right)^n \left\{ \mathcal{P}_n^{-N}\mathcal{P}_m^{-3N/2} \left[\frac{(E-U)}{3N/2}\right]^{1-m} + (1-\delta_{0n}) \sum_{i=1}^{n} \binom{n}{i} \times \mathcal{P}_{n-i}^{-N} \sum_{l=1}^{i} \mathcal{P}_{m+l}^{-3N/2} \frac{1}{N^{i-l}} \left[\frac{(E-U)}{3N/2}\right]^{1-m-l} \sum_{k=1}^{k_{\max}(i,l)} c_{ilk} \frac{V^i \mathcal{W}_{ilk}}{N^l} \right\} \right\rangle$$

$$\Omega_{mn}(N,p,H) = \mathcal{P}_{m+n}^{-3N/2} \left\langle \left(\frac{H-U-pV}{3N/2}\right)^{1-m-n} (-V)^n \right\rangle$$

$$\Omega_{mno}(\mu,V,L) = \left\langle \left(\frac{N}{V}\right)^n N^o \left\{ \mathcal{P}_n^{-N}\mathcal{P}_{m+o}^{-3N/2} \left[\frac{(L-U+\mu N)}{3N/2}\right]^{1-m-o} + (1-\delta_{0n}) \sum_{i=1}^{n} \binom{n}{i} \times \mathcal{P}_{n-i}^{-N} \sum_{l=1}^{i} \mathcal{P}_{m+l+o}^{-3N/2} \frac{1}{N^{i-l}} \left[\frac{(L-U+\mu N)}{3N/2}\right]^{1-m-l-o} \sum_{k=1}^{k_{\max}(i,l)} c_{ilk} \frac{V^i \mathcal{W}_{ilk}}{N^l} \right\} \right\rangle$$

$$\Omega_{mno}(\mu,p,R) = \left\langle \mathcal{P}_{m+n+o}^{-3N/2} \left(\frac{R-U-pV+\mu N}{3N/2}\right)^{1-m-n-o} (-V)^n N^o \right\rangle$$

$$Q_{mn}(N,V,T) = \left\langle \left(-\frac{3N/2}{\beta}\right)^m \left(\frac{N}{V}\right)^n \left\{ \mathcal{P}_{0,n}^{-N} \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \mathcal{P}_{0,m-j}^{3N/2} \left[\frac{\beta U}{3N/2}\right]^j + (1-\delta_{0n}) \times \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \sum_{i=1}^{n} \binom{n}{i} \mathcal{P}_{0,n-i}^{-N} \sum_{l=1}^{i} \mathcal{P}_{-l,m-j}^{3N/2} \frac{1}{N^{i-l}} \left[\frac{\beta U}{3N/2}\right]^j \sum_{k=1}^{k_{\max}(i,l)} c_{ilk} \frac{V^i \mathcal{W}_{ilk}}{N^l} \right\} \right\rangle$$

$$Z_{mn}(N,p,T) = \left(\frac{3N/2}{-\beta}\right)^m \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \mathcal{P}_{-n,m-j}^{3N/2} \left\langle \left(\frac{\beta\hat{H}}{3N/2}\right)^j (-\beta V)^n \right\rangle$$

$$\Psi_{mno}(\mu,V,T) = \left\langle \left(-\frac{3N/2}{\beta}\right)^m \left(\frac{N}{V}\right)^n (\beta N)^o \left\{ \mathcal{P}_{0,n}^{-N} \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \mathcal{P}_{-o,m-j}^{3N/2} \left[\frac{\beta(U-\mu N)}{3N/2}\right]^j + (1-\delta_{0n}) \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \sum_{i=1}^{n} \binom{n}{i} \mathcal{P}_{0,n-i}^{-N} \sum_{l=1}^{i} \mathcal{P}_{-l-o,m-j}^{3N/2} \times \frac{1}{N^{i-l}} \left[\frac{\beta(U-\mu N)}{3N/2}\right]^j \sum_{k=1}^{k_{\max}(i,l)} c_{ilk} \frac{V^i \mathcal{W}_{ilk}}{N^l} \right\} \right\rangle$$

$$\Xi_{mno}(\mu,p,T) = \left\langle \left(\frac{3N/2}{-\beta}\right)^m \sum_{j=0}^{m} \binom{m}{j} \mathcal{P}_{-n-o,m-j}^{3N/2} \left[\frac{\beta(U+pV-\mu N)}{3N/2}\right]^j (-\beta V)^n (\beta N)^o \right\rangle$$

Die Pochhammer-Polynome $\mathcal{P}^X_{x',x}$ [195], die in den allgemeinen Darstellungen der Phasenraumfunktionen verwendet werden, sind durch

$$\mathcal{P}^X_{x',x} = \begin{cases} 1, & \text{für } x = 0 \text{ oder } (x' = 0 \text{ und } x = 1), \\ \left(1 + \dfrac{x'}{X}\right)\left(1 + \dfrac{x'+1}{X}\right) ... \left(1 + \dfrac{x'+x-1}{X}\right), & \text{andernfalls} \end{cases} \tag{B.1}$$

definiert. Für den Fall $x' = 0$ vereinfacht sich die Definition zu

$$\mathcal{P}^X_{x} = \begin{cases} 1, & \text{für } x = 0 \text{ oder } x = 1, \\ \left(1 + \dfrac{1}{X}\right) ... \left(1 + \dfrac{x-1}{X}\right), & \text{andernfalls.} \end{cases} \tag{B.2}$$

Die Produkte $c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$ in den allgemeinen Gleichungen für die Phasenraumfunktionen der isochoren Ensembles, vgl. Tab. B.33, stellen eine kompakte Schreibweise für Kombinationen von Ableitungen der potentiellen Energie nach dem Volumen dar. Darin ist $\mathcal{W}_{ilk}$ ein Produkt aus negativen Volumenableitungen unterschiedlicher Grade der potentiellen Energie $(-\partial^p U/\partial V^p)\,(-\partial^q U/\partial V^q)\ldots$ und c_{ilk} der Multinomialkoeffizient [2]

$$c_{ilk} = \frac{i!}{a_1!(1!)^{a_1} a_2!(2!)^{a_2} \ldots a_i!(i!)^{a_i}}. \tag{B.3}$$

Um den Aufbau der Terme zu finden, müssen alle möglichen Lösungen der Gleichung

$$i = a_1 + 2a_2 + \ldots + ia_i. \tag{B.4}$$

ermittelt werden. Gl. (B.4) stellt allgemein die Anzahl der Möglichkeiten der Aufteilung eines Produktes von i Faktoren in a_1 Teilmengen mit einem Faktor, a_2 Teilmengen mit zwei Faktoren, ... und a_i Teilmengen mit i Faktoren dar [196]. Ziel ist es, alle möglichen Lösungen von Gl. (B.4) zu finden. Jede Lösung ergibt die Struktur von einen Term $c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$ für ein gegebenes Triplett (i, l, k). Die unterschiedlichen Grade der Volumenableitungen kommen als Faktoren in dem Produkt vor, sodass $i = p + q + \ldots$ die Summe aller Grade von partiellen Ableitungen nach dem Volumen $(-\partial^p U/\partial V^p)\,(-\partial^q U/\partial V^q)\ldots$ ist. Der Index $l = a_1 + a_2 + ... + a_i$ gibt an, aus wie vielen Faktor von partiellen Ableitungen sich $\mathcal{W}_{ilk}$ zusammensetzt und a_1, a_2, ..., a_i sind die Exponenten der Ableitungen. Für einige l gibt es mehrere verschiedene Lösungen von Gl. (B.4), die durch k aufgezählt werden und $k_{\max}(i, l)$ ist die Anzahl der Lösungen für ein gegebenes Paar von i und l, d. h. die Entartung.

Für jedes i werden die Terme in Bezug auf l und k in absteigender Reihenfolge der Grade $p, q, \ldots$ der partiellen Ableitungen angeordnet. Die Summe der Grade der partiellen Ableitungen des Produktes ist stets gleich i. Damit lässt sich $c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$ für jedes Triplett (i, l, k) eindeutig bestimmen.

Zur Veranschaulichung der Konstruktion der Terme $c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$ ergeben sich beispielsweise für $i = 2$ die folgenden zwei unterschiedliche Lösungen. Zum einen gilt für $l = 1, k = 1$: $2 = 1{\times}0 + \underline{2{\times}1}$ und damit $c_{211}\mathcal{W}_{211} = 1{\times}(-\partial^2 U/\partial V^2)^1$. Zum anderen liefert $l = 2, k = 1$: $2 = \underline{1{\times}2} + 2{\times}0$ die Kombination $c_{221}\mathcal{W}_{221} = 1{\times}(-\partial U/\partial V)^2$. Eine ausführliche Auflistung aller Terme $c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$ bis einschließlich zum Grad $i = 5$ ist in Tab. B.34 aufgeführt.

Tab. B.34: Zusammensetzung der Terme $c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$ aus Volumenableitungen der potentiellen Energie in den isochoren Ensembles nach Lustig [146, 152]. Die Ableitungen $(-\partial^p U/\partial V^p)$ in $\mathcal{W}_{ilk}$ gelten für das adiabate NVE- und μVL-Ensemble und sind durch $(-\partial^p \beta U/\partial V^p)$ für das isotherme NVT- und μVT-Ensemble zu ersetzen.

i	l	k	c_{ilk}	Ableitungen in $\mathcal{W}_{ilk}$	$c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$
1	1	1	1	1	$\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)$
2	1	1	1	2	$\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)$
	2	1	1	$1+1$	$\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2$
3	1	1	1	3	$\left(-\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)$
	2	1	3	$1+2$	$3\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)$
	3	1	1	$1+1+1$	$\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^3$
4	1	1	1	4	$\left(-\frac{\partial^4 U}{\partial V^4}\right)$
	2	1	4	$1+3$	$4\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)\left(-\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)$
		2	3	$2+2$	$3\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^2$
	3	1	6	$1+1+2$	$6\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)$
	4	1	1	$1+1+1+1$	$\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^4$

Tab. B.34: Fortsetzung.

i	l	k	c_{ilk}	Ableitungen in $\mathcal{W}_{ilk}$	$c_{ilk}\mathcal{W}_{ilk}$
5	1	1	1	5	$\left(-\frac{\partial^5 U}{\partial V^5}\right)$
	2	1	5	$1+4$	$5\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)\left(-\frac{\partial^4 U}{\partial V^4}\right)$
		2	10	$2+3$	$10\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)\left(-\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)$
	3	1	10	$1+1+3$	$10\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^2\left(-\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)$
		2	15	$1+2+2$	$15\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^2$
	4	1	10	$1+1+1+2$	$10\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^3\left(-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)$
	5	1	1	$1+1+1+1+1$	$\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)^5$

Zur Berechnung der Phasenraumfunktionen der isochoren Ensembles ist es erforderlich, Volumenableitungen der potentiellen Energie zu berechnen. Für Paarpotentiale folgt unter Beachtung der Koordinatentransformation $r = r'V^{1/3}$ die allgemeine Berechnungsvorschrift für die erste und zweite Volumenableitung [164]

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial r}\frac{\partial}{\partial V}V^{1/3}\,r' = \frac{\partial U}{\partial r}\frac{1}{3}V^{-2/3}rV^{-1/3} = \frac{r}{3V}\frac{\partial U}{\partial r} \tag{B.5}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{r}{3V}\frac{\partial U}{\partial r}\right) \\
&= -\frac{1}{V}\frac{\partial U}{\partial V} + \frac{1}{3V}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial U}{\partial r}\right)\frac{r}{3V} \\
&= -\frac{r}{3V^2}\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{r}{9V^2}\left(\frac{\partial U}{\partial r} + r\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right) \\
&= \frac{r}{9V^2}\left(-3\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial U}{\partial r} + r\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right) \\
&= \frac{1}{9V^2}\left(r^2\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - 2r\frac{\partial U}{\partial r}\right).
\end{aligned} \tag{B.6}$$

Analog gilt für die erste Volumenableitung eines Dreikörperpotentials der Ausdruck

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial V} &= \frac{\partial U}{\partial R_1}\frac{\partial R_1}{\partial V} + \frac{\partial U}{\partial R_2}\frac{\partial R_2}{\partial V} + \frac{\partial U}{\partial R_3}\frac{\partial R_3}{\partial V} \\
&= \frac{\partial U}{\partial R_1}\frac{\partial}{\partial V}V^{1/3}\,R_1' + \frac{\partial U}{\partial R_2}\frac{\partial}{\partial V}V^{1/3}\,R_2' + \frac{\partial U}{\partial R_3}\frac{\partial}{\partial V}V^{1/3}\,R_3' \\
&= \frac{\partial U}{\partial R_1}\frac{1}{3}V^{-2/3}R_1V^{-1/3} + \frac{\partial U}{\partial R_2}\frac{1}{3}V^{-2/3}R_2V^{-1/3} + \frac{\partial U}{\partial R_3}\frac{1}{3}V^{-2/3}R_3V^{-1/3} \\
&= \frac{1}{3V}R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + \frac{1}{3V}R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + \frac{1}{3V}R_3\frac{\partial U}{\partial R_3} \\
&= \frac{1}{3V}\left(R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3}\right).
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Sie ergibt sich als Quotient aus innerem Virial der Dreikörperwechselwirkung und dem Volumen analog zum Paarpotential.

Für die zweite Volumenableitung folgt

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) &= -\frac{1}{V}\frac{\partial U}{\partial V} \\
&\quad + \frac{1}{3V}\left[\frac{\partial}{\partial R_1}\left(R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3}\right)\frac{R_1}{3V}\right. \\
&\quad\quad + \frac{\partial}{\partial R_2}\left(R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3}\right)\frac{R_2}{3V} \\
&\quad\quad \left. + \frac{\partial}{\partial R_3}\left(R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3}\right)\frac{R_3}{3V}\right] \\
&= -\frac{1}{3V^2}\left(R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3}\right) \\
&\quad + \frac{1}{9V^2}\left(R_1^2\frac{\partial^2 U}{R_1^2} + R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_1R_2\frac{\partial^2 U}{\partial R_2\partial R_1} + R_1R_3\frac{\partial^2 U}{\partial R_3\partial R_1}\right. \\
&\quad\quad + R_2^2\frac{\partial^2 U}{R_2^2} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_2R_1\frac{\partial^2 U}{\partial R_1\partial R_2} + R_2R_3\frac{\partial^2 U}{\partial R_3\partial R_2} \\
&\quad\quad \left. + R_3^2\frac{\partial^2 U}{R_3^2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3} + R_3R_1\frac{\partial^2 U}{\partial R_1\partial R_3} + R_3R_2\frac{\partial^2 U}{\partial R_2\partial R_3}\right) \\
&= \frac{1}{9V^2}\left[R_1^2\frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} + R_2^2\frac{\partial^2 U}{\partial R_2^2} + R_3^2\frac{\partial^2 U}{\partial R_3^2} - 2\left(R_1\frac{\partial U}{\partial R_1} + R_2\frac{\partial U}{\partial R_2} + R_3\frac{\partial U}{\partial R_3}\right)\right. \\
&\quad\quad \left. + 2\left(R_1R_2\frac{\partial^2 U}{\partial R_2\partial R_1} + R_1R_3\frac{\partial^2 U}{\partial R_3\partial R_1} + R_2R_3\frac{\partial^2 U}{\partial R_3\partial R_2}\right)\right]. \qquad \text{(B.8)}
\end{aligned}$$

C Die isobare Wärmekapazität der idealen Gase

Die Beiträge der Idealanteile für die in dieser Arbeit untersuchten realen Fluide Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid sind gut bekannt und werden durch die Wärmekapazitäten der idealen Gase dargestellt. Die spezifische isobare Wärmekapazität der beiden Edelgase Krypton und Argon hängt nicht von der Temperatur ab und beträgt nach dem Gleichverteilungssatz $c_{p,\mathrm{id}_{\mathrm{Kr}}} = c_{p,\mathrm{id}_{\mathrm{Ar}}} = 5/2R$.

Bei den molekularen Fluiden Stickstoff und Kohlendioxid ist $c_{p,\mathrm{id}}$ eine temperaturabhängige Funktion. Hier wird für beide Fluide der Idealanteil der Referenzzustandsgleichungen zugrunde gelegt. Für den Idealanteil der spezifischen isobaren Wärmekapazität von Stickstoff wird von Span *et al.* die Gleichung

$$\frac{c_{p,\mathrm{id}}^{\mathrm{N_2}}}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 \frac{u^2 \exp(u)}{[\exp(u) - 1]^2} \tag{C.1}$$

für den Temperaturbereich von 20 K bis 5000 K angegeben [237]. Die Parameter a_i und u sind in Anhang F in Tab. F.10 aufgeführt.

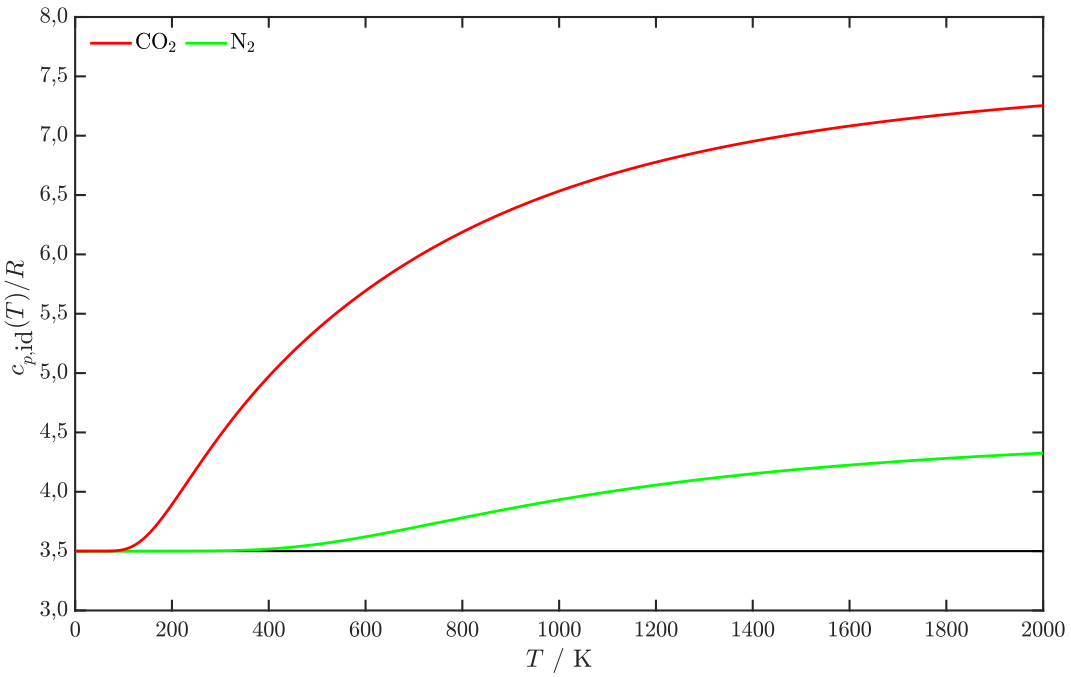


Abb. C.1: Verläufe der Idealanteile der spezifischen isobaren Wärmekapazität von Stickstoff und Kohlendioxid als Funktion der Temperatur. Die spezifische isobare Wärmekapazität ist mit der spezifischen Gaskonstante R normiert.

Für Kohlendioxid wird die Gleichung

$$\frac{c_{p,\mathrm{id}}^{\mathrm{CO_2}}}{R} = 1 + a_3^0 + \sum_{i=4}^{8} a_i^0 (\theta_i^0 \tau)^2 \frac{\exp(\theta_i^0 \tau)}{\left[\exp(\theta_i^0 \tau) - 1\right]^2} \tag{C.2}$$

von Span und Wagner [236] mit der reduzierten Temperatur $\tau = T_\mathrm{c}/T$ verwendet. Sie gilt im Temperaturbereich von 10 K bis 1500 K, zeigt jedoch auch für höhere Temperaturen bis 5000 K eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten [236]. Die Parameter a_i^0 und θ_i^0 sind Tab. F.10 in Anhang F zu entnehmen. In Abb. C.1 sind die Verläufe der Idealanteile der spezifischen isobaren Wärmekapazität für Stickstoff und Kohlendioxid als Funktion der Temperatur normiert mit der spezifischen Gaskonstanten R dargestellt.

In den Monte-Carlo-Simulationen ist der temperaturunabhängige Idealanteil der Wärmekapazitäten in den Ausdrücken durch Ensemblemittelwerte direkt enthalten, vgl. z. B. Gl. (2.62). In den isothermen Ensembles wird vor Simulationsbeginn der temperaturabhängige Idealanteil der spezifischen Wärmekapazität einmalig berechnet und bei der Berechnung der Wärmekapazitäten aus Ensemblemittelwerten, vgl. Gl. (2.63), Gl. (2.99) und Gl. (2.100), hinzuaddiert. In den adiabaten Ensembles wird der temperaturabhängige Anteil in jedem Zyklus neu berechnet und fließt in den Momentanwert der kinetischen Energie, vgl. Gl. (2.173), ein.

D Festlegung des Standardzustandes für das chemische Potential

Das chemische Potential wird im μVT-, μVL-, μpR- und μpT-Ensemble als unabhängige Variable vorgegeben. Es ist von zentraler Bedeutung bei der Durchführung von Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts und setzt sich gemäß

$$\mu = \mu_{\mathrm{id}} + \mu_{\mathrm{res}} \tag{D.1}$$

aus einem idealen und einem residuellen Anteil zusammen. Der Idealanteil ist bei reinen Fluiden gleich der spezifischen freien Enthalpie g_{id}, die über ihre Definitionsgleichung

$$\mu_{\mathrm{id}} = g_{\mathrm{id}} = h_{\mathrm{id}} - T s_{\mathrm{id}} \tag{D.2}$$

mit den Idealanteilen der Entropie und Enthalpie verknüpft ist. Die Festlegung der Nullpunkte der Entropie und Enthalpie bei empirischen Zustandsgleichungen, die als Fundamentalgleichung häufig in der Helmholtz-Funktion formuliert sind, unterscheidet sich von der Festlegung in der statistischen Mechanik.

Um eine Korrespondenz zwischen diesen beiden Ansätzen sicherzustellen, müssen die Nullpunkte von Entropie und Enthalpie in den Zustandsgleichungen analog zur statistischen Mechanik festgelegt werden. In der statistischen Thermodynamik sind die Idealanteile der Enthalpie für einatomige ideale Gase [65] durch

$$h_{\mathrm{id}} = \frac{5}{2} RT \tag{D.3}$$

und der Entropie

$$s_{\mathrm{id}} = \frac{5}{2} R + R \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}{h^2}\right), \tag{D.4}$$

berechnet mit der Sackur−Tetrode-Gleichung. Die in den offenen μVT-, μVL-, μpR- und μpT-Ensembles simulierten thermodynamischen Zustandsgrößen werden mit Werten verglichen, die mit Zustandsgleichungen berechnet werden. In den Zustandsgleichungen werden die Idealanteile der Enthalpie durch [137]

$$h_{\mathrm{id}} = h_{\mathrm{id}}^0 + \int_{T_0}^{T} c_{p,\mathrm{id}} \, \mathrm{d}T \tag{D.5}$$

und der Entropie durch

$$s_{\mathrm{id}} = s_{\mathrm{id}}^0 + \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p,\mathrm{id}}}{T}\,\mathrm{d}T - R\ln\left(\frac{\rho T}{\rho_0 T_0}\right) \tag{D.6}$$

dargestellt, wobei h_{id}^0 und s_{id}^0 die Idealanteile der Enthalpie und Entropie im Referenzzustand $(T_0;\,\rho_0)$ kennzeichnen. Die Wahl des Referenzzustandes erfolgt meistens auf Grundlage etablierter Konventionen oder in Übereinstimmung mit Empfehlungen der IUPAC [137]. Der Idealanteil der Helmholtz-Funktion wird mit Gl. (D.5) und Gl. (D.6) zu

$$a_{\mathrm{id}}(T,\rho) = g_{\mathrm{id}} - RT = h_{\mathrm{id}}^0 - Ts_{\mathrm{id}}^0 + \int_{T_0}^{T} c_{p,\mathrm{id}}\,\mathrm{d}T - T\int_{T_0}^{T}\frac{c_{p,\mathrm{id}}}{T}\,\mathrm{d}T - RT\left[\ln\left(\frac{\rho T}{\rho_0 T_0}\right)+1\right] \tag{D.7}$$

aufgebaut. Die Zustandsgleichungen werden meistens mit den dimensionslosen Größen $\tau = T_{\mathrm{c}}/T$ und $\delta = \rho/\rho_{\mathrm{c}}$ formuliert. Wenn die dimensionslosen Größen in Gl. (D.7) eingeführt werden, ergibt sich für den Idealanteil der dimensionslosen Helmholtz-Funktion

$$\alpha_{\mathrm{id}}(\tau,\delta) = \frac{a(\tau,\delta)}{RT} = \frac{h_{\mathrm{id}}^0\tau}{RT_{\mathrm{c}}} - \frac{s_{\mathrm{id}}^0}{R} - 1 + \ln\frac{\delta\tau_0}{\delta_0\tau} - \frac{\tau}{R}\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{c_{p,\mathrm{id}}}{\tau^2}\mathrm{d}\tau + \frac{1}{R}\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{c_{p,\mathrm{id}}}{\tau}\mathrm{d}\tau. \tag{D.8}$$

Sie kann mit den Parametern

$$a_1 = -\frac{s_{\mathrm{id}}^0}{R} - 1 + \frac{c_0}{R}(1-\ln\tau_0) + \ln\frac{\tau_0}{\delta_0} \tag{D.9}$$

und

$$a_2 = \frac{h_{\mathrm{id}}^0}{RT_{\mathrm{c}}} - \frac{c_0}{R\tau_0} \tag{D.10}$$

verkürzt zu

$$\alpha_{\mathrm{id}}(\tau,\delta) = a_1 + a_2\tau + \ln\delta + \left(\frac{c_0}{R} - 1\right)\ln\tau \tag{D.11}$$

dargestellt werden. Die Größe c_0 ist die temperaturunabhängige spezifische isobare Wärmekapazität des idealen Gases normiert mit der spezifischen Gaskonstanten R.

Durch eine geeignete Wahl von T_0 und ρ_0 kann die Konsistenz zwischen Zustandsgleichung und statistischer Mechanik hergestellt werden. Es muss

$$h_{\mathrm{id}}^0 \stackrel{!}{=} \frac{5}{2}RT_0 \tag{D.12}$$

und

$$s_{\mathrm{id}}^{0} \stackrel{!}{=} \frac{5}{2}R - R\ln\left(\frac{\rho_0}{m}\right) + \frac{3}{2}R\ln\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T_0}{h^2}\right) \tag{D.13}$$

erzwungen werden. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in Gl. (D.9) und Gl. (D.10) erhält man neue Werte für die Parameter a_1 und a_2. In den meisten Fällen werden für die Größen T_{c} und ρ_{c} die Werte am kritischen Punkt gewählt. Mit der bewussten Wahl $T_0 = T_{\mathrm{c}}$ und $\rho_0 = \rho_{\mathrm{c}}$ folgt

$$h_{\mathrm{id}}^{0} = \frac{5}{2}RT_{\mathrm{c}} \tag{D.14}$$

und

$$s_{\mathrm{id}}^{0} = \frac{5}{2}R - R\ln\left(\frac{\rho_{\mathrm{c}}}{m}\right) + \frac{3}{2}R\ln\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}}{h^2}\right). \tag{D.15}$$

Mit dieser Definition beträgt die Enthalpie des idealen Gases bei der kritischen Temperatur $5/2RT_{\mathrm{c}}$ und bei 0 K verschwindet sie. Für die Entropie ergibt sich analog, wenn Gl. (D.15) in Gl. (D.6) eingesetzt wird, Gl. (D.4).

Für die reduzierten Größen τ_0 und ρ_0 folgt außerdem $\tau_0 = T_{\mathrm{c}}/T_0 = T_{\mathrm{c}}/T_{\mathrm{c}} = 1$ und $\rho_0 = \rho_0/\rho_{\mathrm{c}} = \rho_{\mathrm{c}}/\rho_{\mathrm{c}} = 1$. Damit ergeben sich die beiden Parameter des Idealanteils der Helmholtz-Funktion zu

$$\begin{aligned} a_1 &= -\frac{s_{\mathrm{id}}^{0}}{R} - 1 + c_0\left(1 - \ln\tau_0\right) + \ln\frac{\tau_0}{\delta_0} \\ &= -\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{\rho_{\mathrm{c}}}{m}\right) - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}}{h^2}\right) - 1 + c_0\left(1 - \ln 1\right) + \ln 1 \\ &= \ln\left(\frac{\rho_{\mathrm{c}}}{m}\right) - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}}{h^2}\right) - 1 \end{aligned} \tag{D.16}$$

und

$$a_2 = \frac{h_{\mathrm{id}}^{0}}{RT_{\mathrm{c}}} - \frac{c_0}{\tau_0} = \frac{\frac{5}{2}RT_{\mathrm{c}}}{RT_{\mathrm{c}}} - \frac{5}{2} = 0 \tag{D.17}$$

mit $c_0 = 5/2$. Somit folgt, dass in den Zustandsgleichungen für einatomige Fluide die Konstante a_2 zu null zu setzen ist. Für die Konstante a_1 müssen diejenigen Werte der Temperatur und Dichte verwendet werden, mit denen die Zustandsgleichung reduziert wird, um Konsistenz zwischen der statistischen und phänomenologischen Betrachtungsweise herzustellen. Für Fluide mit einer temperaturabhängigen Wärmekapazität muss für den betrachteten Zustandspunkt über die Temperatur integriert werden, um die Werte der

Parameter a_1 und a_2 zu erhalten. Es sei darauf hingewiesen, dass die Änderung der Werte der Parameter a_1 und a_2 keinen Einfluss auf die mit der Zustandsgleichung berechneten Werte für die Dichte, die isochore und isobare Wärmekapazität oder die Schallgeschwindigkeit hat, da sie aus Ableitungen der Helmholtz-Funktion berechnet werden, in denen a_1 und a_2 nicht vorkommen.

Für das Lennard-Jones-Modellfluid, das in dieser Arbeit zur Validierung der Ausdrücke für thermodynamische Zustandsgrößen im μVT-, μVL-, μpR- und μpT-Ensemble verwendet wird, werden die beiden Parameter der Fundamentalgleichung von Thol *et al.* neu festgelegt. Die Teilchenmasse m^*, die Boltzmann-Konstante k_B^* und das Plancksche Wirkungsquantum h^* werden zu eins gesetzt. Damit resultiert

$$a_1^* = \ln \rho_\mathrm{c}^* - \frac{3}{2} \ln \left(2\pi T_\mathrm{c}^*\right) - 1. \tag{D.18}$$

Mit den Werten für die kritischen Dichte und Temperatur des Lennard-Jones-Modellfluids von Thol *et al.* $\rho_\mathrm{c}^* = 0{,}31$ und $T_\mathrm{c}^* = 1{,}32$ folgt $a_1^* = -5{,}344446186$. Der Wert für a_2^* ist davon unbeeinflusst und bleibt null.

E Lagrange-Polynome der dreidimensionalen Interpolation

Nachfolgend sind die ausführlichen Gleichungen der dreidimensionalen Interpolation mit Lagrange-Polynomen für die lineare, Gl. (E.4) bis Gl. (E.10), und kubische Interpolation, Gl. (E.11) bis Gl. (E.31), für die nichtadditiven Dreikörperpotentiale $\Delta u(R_1, R_2, \theta_3)$ von Argon und Krypton aufgeführt. Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden die Koordinaten mit $R_1 = a$ und $R_2 = b$ sowie der Winkel mit $\theta_3 = c$ abgekürzt. Die Gleichungen sind für lokale Stützstellen formuliert, sodass für die Betrachtung im globalen Interpolationsgitter an der Stützstelle n die Indizes durch $0 = n$, $1 = n+1$, $2 = n+2$ und $3 = n+3$ zu ersetzen sind. Da in dieser Arbeit stets äquidistante Stützstellen verwendet werden, werden für die drei Variablen die Stützstellenabstände

$$h_1 = a_3 - a_2 = a_2 - a_1 = a_1 - a_0, \tag{E.1}$$

$$h_2 = b_3 - b_2 = b_2 - b_1 = b_1 - b_0, \tag{E.2}$$

$$h_3 = c_3 - c_2 = c_2 - c_1 = c_1 - c_0 \tag{E.3}$$

definiert. Damit lauten die Gleichungen für die lineare Interpolation

$$\Delta u(a, b_0, c_0) = \Delta u(a_0, b_0, c_0) + \frac{a - a_0}{h_1} \left[\Delta u(a_1, b_0, c_0) - \Delta u(a_0, b_0, c_0)\right], \tag{E.4}$$

$$\Delta u(a, b_0, c_1) = \Delta u(a_0, b_0, c_1) + \frac{a - a_0}{h_1} \left[\Delta u(a_1, b_0, c_1) - \Delta u(a_0, b_0, c_1)\right], \tag{E.5}$$

$$\Delta u(a, b_1, c_0) = \Delta u(a_0, b_1, c_0) + \frac{a - a_0}{h_1} \left[\Delta u(a_1, b_1, c_0) - \Delta u(a_0, b_1, c_0)\right], \tag{E.6}$$

$$\Delta u(a, b_1, c_1) = \Delta u(a, b_1, c_1) + \frac{a - a_0}{h_1} \left[\Delta u(a_1, b_1, c_1) - \Delta u(a_0, b_1, c_1)\right], \tag{E.7}$$

$$\Delta u(a, b, c_0) = \Delta u(a, b_0, c_0) + \frac{b - b_0}{h_2} \left[\Delta u(a, b_1, c_0) - \Delta u(a, b_0, c_0)\right], \tag{E.8}$$

$$\Delta u(a, b, c_1) = \Delta u(a, b_0, c_1) + \frac{b - b_0}{h_2} \left[\Delta u(a, b_1, c_1) - \Delta u(a, b_0, c_1)\right], \tag{E.9}$$

$$\Delta u(a, b, c) = \Delta u(a, b, c_0) + \frac{c - c_0}{h_3} \left[\Delta u(a, b, c_1) - \Delta u(a, b, c_0)\right]. \tag{E.10}$$

Für die kubische Interpolation gilt

$$\Delta u(a,b_0,c_0) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_0,c_0)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_0,c_0)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.11)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_0,c_0)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_0,c_0)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_1,c_0) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_1,c_0)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_1,c_0)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.12)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_1,c_0)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_1,c_0)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_2,c_0) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_2,c_0)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_2,c_0)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.13)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_2,c_0)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_2,c_0)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_3,c_0) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_3,c_0)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_3,c_0)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.14)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_3,c_0)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_3,c_0)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_0,c_1) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_0,c_1)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_0,c_1)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.15)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_0,c_1)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_0,c_1)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_1,c_1) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_1,c_1)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_1,c_1)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.16)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_1,c_1)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_1,c_1)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_2,c_1) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_2,c_1)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_2,c_1)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.17)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_2,c_1)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_2,c_1)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_3,c_1) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_3,c_1)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_3,c_1)(a-a_3)\right] \quad \text{(E.18)}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_3,c_1)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_3,c_1)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_0,c_2) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_0,c_2)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_0,c_2)(a-a_3)\right] \tag{E.19}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_0,c_2)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_0,c_2)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_1,c_2) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_1,c_2)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_1,c_2)(a-a_3)\right] \tag{E.20}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_1,c_2)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_1,c_2)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_2,c_2) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_2,c_2)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_2,c_2)(a-a_3)\right] \tag{E.21}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_2,c_2)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_2,c_2)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_3,c_2) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_3,c_2)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_3,c_2)(a-a_3)\right] \tag{E.22}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_3,c_2)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_3,c_2)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_0,c_3) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_0,c_3)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_0,c_3)(a-a_3)\right] \tag{E.23}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_0,c_3)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_0,c_3)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_1,c_3) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_1,c_3)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_1,c_3)(a-a_3)\right] \tag{E.24}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_1,c_3)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_1,c_3)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_2,c_3) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_2,c_3)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_2,c_3)(a-a_3)\right] \tag{E.25}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_2,c_3)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_2,c_3)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b_3,c_3) = \frac{(a-a_1)(a-a_2)}{6h_1^3}\left[\Delta u(a_3,b_3,c_3)(a-a_0) - \Delta u(a_0,b_3,c_3)(a-a_3)\right] \tag{E.26}$$
$$+ \frac{(a-a_0)(a-a_3)}{2h_1^3}\left[\Delta u(a_1,b_3,c_3)(a-a_2) - \Delta u(a_2,b_3,c_3)(a-a_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b,c_0) = \frac{(b-b_1)(b-b_2)}{6h_2^3}\left[\Delta u(a,b_3,c_0)(b-b_0) - \Delta u(a,b_0,c_0)(b-b_3)\right] \tag{E.27}$$
$$+ \frac{(b-b_0)(b-b_3)}{2h_2^3}\left[\Delta u(a,b_1,c_0)(b-b_2) - \Delta u(a,b_2,c_0)(b-b_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b,c_1) = \frac{(b-b_1)(b-b_2)}{6h_2^3}\left[\Delta u(a,b_3,c_1)(b-b_0) - \Delta u(a,b_0,c_1)(b-b_3)\right] \tag{E.28}$$
$$+ \frac{(b-b_0)(b-b_3)}{2h_2^3}\left[\Delta u(a,b_1,c_1)(b-b_2) - \Delta u(a,b_2,c_1)(b-b_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b,c_2) = \frac{(b-b_1)(b-b_2)}{6h_2^3}\left[\Delta u(a,b_3,c_2)(b-b_0) - \Delta u(a,b_0,c_2)(b-b_3)\right] \tag{E.29}$$
$$+ \frac{(b-b_0)(b-b_3)}{2h_2^3}\left[\Delta u(a,b_1,c_2)(b-b_2) - \Delta u(a,b_2,c_2)(b-b_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b,c_3) = \frac{(b-b_1)(b-b_2)}{6h_2^3}\left[\Delta u(a,b_3,c_3)(b-b_3) - \Delta u(a,b_0,c_3)(b-b_3)\right] \tag{E.30}$$
$$+ \frac{(b-b_0)(b-b_3)}{2h_2^3}\left[\Delta u(a,b_1,c_3)(b-b_2) - \Delta u(a,b_2,c_3)(b-b_1)\right],$$

$$\Delta u(a,b,c) = \frac{(c-c_1)(c-c_2)}{6h_3^3}\left[\Delta u(a,b,c_3)(c-c_0) - \Delta u(a,b,c_0)(c-c_3)\right] \tag{E.31}$$
$$+ \frac{(c-c_0)(c-c_3)}{2h_3^3}\left[\Delta u(a,b,c_1)(c-c_2) - \Delta u(a,b,c_2)(c-c_1)\right].$$

F Parameter der *ab initio*-Potentiale für Krypton, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid

Tab. F.1: Parameter des *ab initio*-Paarpotentials für Krypton von Jäger *et al.* [119].

Parameter	Einheit	Wert
ε/k_B	K	200,8753
σ	nm	0,358 09
A	K	$0{,}320\,071\,179\,8 \times 10^{8}$
a_1	nm^{-1}	$-0{,}243\,056\,554\,4 \times 10^{2}$
a_2	nm^{-2}	$-0{,}143\,553\,620\,9 \times 10^{2}$
a_{-1}	nm	$-0{,}453\,227\,386\,8 \times 10^{-1}$
b	nm^{-1}	$0{,}278\,634\,436\,8 \times 10^{2}$
C_6	$\mathrm{K\,nm}^6$	0,899 220 926 5
C_8	Knm^8	$0{,}731\,671\,360\,3 \times 10^{-1}$
C_{10}	Knm^{10}	$0{,}783\,548\,851\,1 \times 10^{-2}$
C_{12}	Knm^{12}	$1{,}104\,374\,759\,0 \times 10^{-3}$
C_{14}	Knm^{14}	$2{,}048\,647\,498\,0 \times 10^{-4}$
C_{16}	Knm^{16}	$5{,}001\,708\,470\,0 \times 10^{-5}$

Tab. F.2: Parameter des Extended-Axilrod−Teller−Muto-Dreikörperpotentials für Krypton von Jäger *et al.* [119].

Parameter	Einheit	Wert
C_ATM	$\mathrm{K\,nm}^9$	$1{,}615\,250\,0 \times 10^{-3}$
α	nm^{-1}	$1{,}378\,382\,0 \times 10^{1}$
A_0	K	$-0{,}308\,130\,4 \times 10^{8}$
A_2	$\mathrm{K\,nm}^{-2}$	$-0{,}351\,944\,2 \times 10^{10}$
A_4	$\mathrm{K\,nm}^{-4}$	$0{,}492\,805\,2 \times 10^{11}$
A_6	$\mathrm{K\,nm}^{-6}$	$-0{,}218\,241\,1 \times 10^{12}$
A_8	$\mathrm{K\,nm}^{-8}$	$0{,}343\,088\,0 \times 10^{12}$
A_{10}	$\mathrm{K\,nm}^{-10}$	0,0

Tab. F.3: Parameter des *ab initio*-Paarpotentials für Argon von Jäger *et al.* [117].

Parameter	Einheit	Wert
ε/k_B	K	143,12
σ	nm	0,3357
A	K	$4{,}613\,301\,46 \times 10^{7}$
a_1	nm^{-1}	$-2{,}983\,376\,30 \times 10^{1}$
a_2	nm^{-2}	$-9{,}712\,088\,81$
a_{-1}	nm	$2{,}752\,068\,27 \times 10^{-2}$
a_{-2}	nm^{2}	$-1{,}014\,890\,50 \times 10^{-2}$
b	nm^{-1}	$4{,}025\,172\,11 \times 10^{1}$
C_6	$\mathrm{K\,nm}^{6}$	$4{,}428\,120\,17 \times 10^{-1}$
C_8	$\mathrm{K\,nm}^{8}$	$3{,}267\,076\,84 \times 10^{-2}$
C_{10}	$\mathrm{K\,nm}^{10}$	$2{,}456\,565\,37 \times 10^{-3}$
C_{12}	$\mathrm{K\,nm}^{12}$	$1{,}882\,462\,47 \times 10^{-4}$
C_{14}	$\mathrm{K\,nm}^{14}$	$1{,}470\,121\,92 \times 10^{-5}$
C_{16}	$\mathrm{K\,nm}^{16}$	$1{,}170\,063\,43 \times 10^{-6}$

Tab. F.4: Parameter des *ab initio*-Dreikörperpotentials für Argon von Jäger *et al.* [118].

Parameter	Einheit	Wert
A_{000}	K	$-5{,}393\,654\,459\,933\,14 \times 10^{5}$
A_{001}	K	$-1{,}000\,435\,267\,608\,07 \times 10^{7}$
A_{011}	K	$-1{,}804\,798\,946\,970\,93 \times 10^{10}$
A_{111}	K	$2{,}680\,237\,395\,154\,08 \times 10^{7}$
A_{002}	K	$5{,}176\,304\,018\,579\,78 \times 10^{11}$
A_{012}	K	$1{,}202\,502\,336\,294\,57 \times 10^{7}$
A_{112}	K	$-6{,}865\,075\,134\,460\,23 \times 10^{7}$
A_{022}	K	$7{,}736\,410\,601\,919\,82 \times 10^{7}$
A_{122}	K	$4{,}071\,162\,023\,745\,99 \times 10^{7}$
A_{222}	K	$2{,}575\,465\,041\,437\,54 \times 10^{7}$
A_{003}	K	$1{,}294\,638\,840\,381\,86 \times 10^{7}$
A_{013}	K	$-3{,}089\,899\,614\,908\,76 \times 10^{11}$
A_{113}	K	$3{,}296\,160\,437\,759\,00 \times 10^{11}$
A_{023}	K	$-1{,}212\,010\,214\,195\,32 \times 10^{7}$
A_{123}	K	$4{,}545\,080\,191\,949\,95 \times 10^{7}$
A_{033}	K	$3{,}226\,010\,260\,222\,83 \times 10^{8}$
A_{004}	K	$-1{,}798\,634\,844\,971\,54 \times 10^{7}$
A_{014}	K	$5{,}632\,045\,551\,026\,74 \times 10^{8}$
A_{114}	K	$7{,}648\,139\,248\,067\,95 \times 10^{6}$

Tab. F.4: Fortsetzung.

Parameter	Einheit	Wert
A_{024}	K	$-8{,}829\,617\,811\,483\,73\times10^{5}$
A_{005}	K	$-1{,}024\,960\,078\,625\,00\times10^{7}$
A_{015}	K	$-3{,}041\,748\,902\,915\,15\times10^{4}$
A_{006}	K	$-2{,}838\,636\,181\,112\,36\times10^{10}$
α_{000}	nm^{-1}	$8{,}090\,522\,994\,847\,53$
α_{001}	nm^{-1}	$9{,}522\,987\,311\,907\,75$
α_{011}	nm^{-1}	$1{,}978\,670\,441\,312\,58\times10^{1}$
α_{111}	nm^{-1}	$8{,}631\,689\,538\,945\,91$
α_{002}	nm^{-1}	$2{,}476\,435\,261\,230\,88\times10^{2}$
α_{012}	nm^{-1}	$8{,}391\,373\,455\,373\,47$
α_{112}	nm^{-1}	$9{,}079\,558\,334\,534\,40$
α_{022}	nm^{-1}	$1{,}393\,346\,143\,746\,08\times10^{1}$
α_{122}	nm^{-1}	$9{,}376\,400\,481\,802\,89$
α_{222}	nm^{-1}	$8{,}019\,342\,313\,000\,47$
α_{003}	nm^{-1}	$8{,}105\,908\,146\,045\,00$
α_{013}	nm^{-1}	$2{,}229\,485\,301\,354\,48\times10^{1}$
α_{113}	nm^{-1}	$2{,}258\,873\,704\,312\,09\times10^{1}$
α_{023}	nm^{-1}	$7{,}875\,493\,583\,346\,93$
α_{123}	nm^{-1}	$9{,}583\,079\,795\,190\,88$
α_{033}	nm^{-1}	$1{,}444\,415\,271\,108\,70\times10^{1}$
α_{004}	nm^{-1}	$7{,}986\,347\,905\,096\,53$
α_{014}	nm^{-1}	$1{,}431\,548\,839\,354\,42\times10^{1}$
α_{114}	nm^{-1}	$9{,}122\,355\,209\,670\,71$
α_{024}	nm^{-1}	$7{,}924\,384\,610\,864\,63$
α_{005}	nm^{-1}	$1{,}201\,414\,768\,402\,67\times10^{1}$
α_{015}	nm^{-1}	$7{,}097\,817\,203\,391\,41$
α_{006}	nm^{-1}	$2{,}462\,961\,942\,552\,18\times10^{1}$
Z_{111}	$\mathrm{K\,nm}^{9}$	$2{,}810\,112\,661\,909\,59\times10^{-4}$
Z_{112}	$\mathrm{K\,nm}^{11}$	$-6{,}142\,413\,473\,486\,19\times10^{-5}$
Z_{113}	$\mathrm{K\,nm}^{13}$	$2{,}937\,028\,280\,756\,11\times10^{-6}$
Z_{122}	$\mathrm{K\,nm}^{13}$	$8{,}720\,216\,115\,504\,57\times10^{-6}$
Z_{222}	$\mathrm{K\,nm}^{15}$	$-4{,}821\,917\,835\,115\,64\times10^{-8}$
β_{111}	nm^{-1}	$3{,}998\,708\,911\,820\,23\times10^{2}$
β_{112}	nm^{-1}	$2{,}827\,468\,520\,492\,02\times10^{1}$
β_{113}	nm^{-1}	$3{,}399\,060\,944\,084\,59\times10^{1}$
β_{122}	nm^{-1}	$2{,}497\,491\,168\,043\,24\times10^{1}$
β_{222}	nm^{-1}	$3{,}934\,400\,017\,599\,47\times10^{1}$

Tab. F.5: Parameter des *ab initio*-Dreikörperpotentials für Argon von Cencek *et al.* [39].

Parameter	Einheit	Wert
A_{001}	E_h	$3{,}681\,197\,513\,930\,81\times10^{2}$
A_{001}	E_h	$-1{,}499\,584\,812\,614\,93\times10^{-1}$
A_{002}	E_h	$4{,}764\,269\,603\,732\,62\times10^{-1}$
A_{003}	E_h	$-1{,}003\,592\,633\,801\,66\times10^{3}$
A_{004}	E_h	$4{,}460\,128\,781\,616\,50\times10^{2}$
A_{011}	E_h	$2{,}379\,420\,283\,319\,98\times10^{-1}$
A_{012}	E_h	$6{,}750\,290\,841\,095\,35\times10^{10}$
A_{013}	E_h	$-9{,}266\,620\,078\,501\,64\times10^{11}$
A_{014}	E_h	$9{,}898\,299\,923\,615\,69\times10^{14}$
A_{022}	E_h	$-1{,}333\,384\,726\,954\,54\times10^{11}$
A_{023}	E_h	$8{,}835\,944\,000\,867\,61\times10^{2}$
A_{024}	E_h	$-4{,}318\,824\,683\,706\,41\times10^{3}$
A_{033}	E_h	$-6{,}848\,809\,312\,413\,19$
A_{034}	E_h	$-1{,}998\,301\,912\,503\,10\times10^{5}$
A_{044}	E_h	$8{,}717\,445\,506\,827\,85\times10^{-3}$
A_{111}	E_h	$1{,}065\,096\,497\,888\,64\times10^{-1}$
A_{112}	E_h	$1{,}712\,218\,346\,970\,61\times10^{11}$
A_{113}	E_h	$-3{,}549\,829\,243\,442\,97\times10^{9}$
A_{114}	E_h	$-3{,}048\,321\,025\,661\,61\times10^{1}$
A_{122}	E_h	$-4{,}011\,325\,420\,401\,25\times10^{9}$
A_{123}	E_h	$2{,}347\,147\,736\,474\,18\times10^{5}$
A_{124}	E_h	$9{,}353\,037\,464\,918\,84\times10^{2}$
A_{133}	E_h	$-3{,}079\,170\,315\,465\,57\times10^{2}$
A_{134}	E_h	$7{,}743\,156\,970\,635\,16\times10^{1}$
A_{144}	E_h	$1{,}519\,074\,595\,007\,70\times10^{2}$
A_{222}	E_h	$1{,}716\,477\,035\,986\,38\times10^{7}$
A_{223}	E_h	$4{,}818\,337\,381\,818\,42\times10^{2}$
A_{224}	E_h	$-4{,}887\,813\,614\,829\,82\times10^{2}$
A_{233}	E_h	$-1{,}859\,111\,537\,493\,71\times10^{13}$
A_{234}	E_h	$3{,}746\,295\,380\,777\,34\times10^{9}$
A_{244}	E_h	$-9{,}926\,962\,216\,548\,21\times10^{3}$
A_{333}	E_h	$1{,}743\,825\,789\,371\,96\times10^{-2}$
A_{334}	E_h	$-4{,}528\,271\,853\,932\,33\times10^{-1}$
A_{344}	E_h	$2{,}232\,984\,934\,686\,96\times10^{1}$
A_{444}	E_h	$6{,}779\,069\,540\,364\,12\times10^{7}$

Tab. F.5: Fortsetzung.

Parameter	Einheit	Wert
α_{000}	a_0^{-1}	$8{,}682\,084\,271\,874\,09\times10^{-1}$
α_{001}	a_0^{-1}	$5{,}179\,431\,350\,694\,03\times10^{-1}$
α_{002}	a_0^{-1}	$5{,}054\,234\,906\,079\,35\times10^{-1}$
α_{003}	a_0^{-1}	$9{,}462\,089\,922\,942\,71\times10^{-1}$
α_{004}	a_0^{-1}	$7{,}930\,284\,225\,397\,54\times10^{-1}$
α_{011}	a_0^{-1}	$4{,}680\,506\,952\,124\,39\times10^{-1}$
α_{012}	a_0^{-1}	$2{,}184\,150\,564\,567\,21$
α_{013}	a_0^{-1}	$2{,}571\,900\,709\,959\,24$
α_{014}	a_0^{-1}	$3{,}183\,406\,580\,333\,84$
α_{022}	a_0^{-1}	$2{,}255\,405\,774\,951\,13$
α_{023}	a_0^{-1}	$7{,}457\,809\,185\,080\,01\times10^{-1}$
α_{024}	a_0^{-1}	$9{,}555\,193\,775\,458\,87\times10^{-1}$
α_{033}	a_0^{-1}	$5{,}760\,050\,991\,749\,80\times10^{-1}$
α_{034}	a_0^{-1}	$1{,}335\,727\,605\,730\,61$
α_{044}	a_0^{-1}	$4{,}000\,000\,000\,000\,00\times10^{-1}$
α_{111}	a_0^{-1}	$4{,}655\,118\,342\,269\,16\times10^{-1}$
α_{112}	a_0^{-1}	$2{,}427\,847\,493\,157\,24$
α_{113}	a_0^{-1}	$1{,}952\,976\,079\,467\,08$
α_{114}	a_0^{-1}	$6{,}343\,349\,192\,279\,31\times10^{-1}$
α_{122}	a_0^{-1}	$1{,}970\,821\,368\,804\,41$
α_{123}	a_0^{-1}	$1{,}206\,977\,551\,720\,98$
α_{124}	a_0^{-1}	$7{,}228\,975\,486\,407\,45\times10^{-1}$
α_{133}	a_0^{-1}	$7{,}639\,984\,526\,428\,46\times10^{-1}$
α_{134}	a_0^{-1}	$6{,}598\,823\,592\,516\,94\times10^{-1}$
α_{144}	a_0^{-1}	$7{,}911\,339\,910\,153\,75\times10^{-1}$
α_{222}	a_0^{-1}	$1{,}743\,187\,325\,084\,13$
α_{223}	a_0^{-1}	$7{,}195\,862\,117\,203\,97\times10^{-1}$
α_{224}	a_0^{-1}	$7{,}114\,223\,331\,672\,09\times10^{-1}$
α_{233}	a_0^{-1}	$2{,}668\,806\,832\,205\,84$
α_{234}	a_0^{-1}	$1{,}869\,354\,437\,997\,98$
α_{244}	a_0^{-1}	$1{,}087\,185\,485\,295\,02$
α_{333}	a_0^{-1}	$4{,}000\,000\,000\,000\,00\times10^{-1}$
α_{334}	a_0^{-1}	$5{,}084\,212\,341\,968\,81\times10^{-1}$
α_{344}	a_0^{-1}	$7{,}669\,563\,506\,980\,10\times10^{-1}$
α_{444}	a_0^{-1}	$1{,}781\,535\,300\,750\,42\times10^{-1}$

Tab. F.5: Fortsetzung.

Parameter	Einheit	Wert
Z_{111}	$E_\mathrm{h}\, a_0^9$	$1{,}7390 \times 10^2$
Z_{112}	$E_\mathrm{h}\, a_0^{11}$	$8{,}5120 \times 10^2$
Z_{113}	$E_\mathrm{h}\, a_0^{13}$	$4{,}1770 \times 10^3$
Z_{122}	$E_\mathrm{h}\, a_0^{13}$	$8{,}5410 \times 10^3$
Z_{222}	$E_\mathrm{h}\, a_0^{15}$	$2{,}0570 \times 10^4$
$Z_{1111}^{(220)}$	$E_\mathrm{h}\, a_0^{12}$	$-2{,}346\,366\,841\,638\,76 \times 10^3$
$Z_{1122}^{(211)}$	$E_\mathrm{h}\, a_0^{14}$	$-1{,}148\,070\,043\,823\,03 \times 10^5$
$Z_{1221}^{(211)}$	$E_\mathrm{h}\, a_0^{14}$	$3{,}170\,676\,794\,038\,73 \times 10^5$
$Z_{2112}^{(211)}$	$E_\mathrm{h}\, a_0^{14}$	$-4{,}166\,680\,024\,030\,66 \times 10^5$
$Z_{2211}^{(220)}$	$E_\mathrm{h}\, a_0^{14}$	$1{,}771\,590\,789\,251\,61 \times 10^5$
$Z_{2112}^{(220)}$	$E_\mathrm{h}\, a_0^{14}$	$-5{,}866\,858\,144\,522\,21 \times 10^3$
β_{111}	a_0^{-1}	$7{,}837\,254\,110\,963\,62 \times 10^{-1}$
β_{112}	a_0^{-1}	$1{,}823\,241\,825\,746\,88 \times 10^1$
β_{113}	a_0^{-1}	$6{,}546\,908\,660\,642\,27 \times 10^{-1}$
β_{122}	a_0^{-1}	$5{,}764\,368\,840\,631\,15 \times 10^{-3}$
β_{222}	a_0^{-1}	$1{,}639\,088\,371\,324\,68 \times 10^1$
$\beta_{1111}^{(220)}$	a_0^{-1}	$1{,}146\,789\,400\,945\,58$
$\beta_{1122}^{(211)}$	a_0^{-1}	$2{,}286\,891\,429\,390\,92$
$\beta_{1221}^{(211)}$	a_0^{-1}	$1{,}814\,498\,365\,497\,32$
$\beta_{2112}^{(211)}$	a_0^{-1}	$1{,}499\,000\,545\,612\,65$
$\beta_{2211}^{(220)}$	a_0^{-1}	$8{,}329\,215\,434\,070\,27 \times 10^{-1}$
$\beta_{2112}^{(220)}$	a_0^{-1}	$2{,}526\,133\,567\,318\,95$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden für die Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid eine abkürzende Schreibweise für die möglichen Kombinationen der Site-Site-Wechselwirkungen verwendet. Die Wechselwirkungszentren sind je Molekül symmetrisch um den Schwerpunkt verteilt, sodass sich die Indizierung in Tab. F.6 ergibt.

Tab. F.6: Definition der abkürzenden Schreibweise der möglichen Site-Site-Kombinationen der *ab initio*-Paarpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid am Beispiel des Parameters A.

Schreibweise	Site-Site-Kombinationen
	Stickstoff
ξ_1	$A_{11} = A_{15} = A_{51} = A_{55}$
ξ_2	$A_{22} = A_{24} = A_{42} = A_{44}$
ξ_3	A_{33}
ξ_4	$A_{12} = A_{21} = A_{45} = A_{54} = A_{14} = A_{41} = A_{25} = A_{52}$
ξ_5	$A_{13} = A_{31} = A_{35} = A_{53}$
ξ_6	$A_{23} = A_{32} = A_{34} = A_{43}$
	Kohlendioxid
ξ_1	$A_{11} = A_{17} = A_{71} = A_{77}$
ξ_2	$A_{12} = A_{16} = A_{72} = A_{76} = A_{21} = A_{61} = A_{27} = A_{67}$
ξ_3	$A_{13} = A_{15} = A_{73} = A_{75} = A_{31} = A_{51} = A_{37} = A_{57}$
ξ_4	$A_{14} = A_{74} = A_{41} = A_{47}$
ξ_5	$A_{22} = A_{26} = A_{62} = A_{66}$
ξ_6	$A_{23} = A_{25} = A_{63} = A_{65} = A_{32} = A_{52} = A_{36} = A_{56}$
ξ_7	$A_{24} = A_{64} = A_{42} = A_{42}$
ξ_8	$A_{33} = A_{35} = A_{53} = A_{55}$
ξ_9	$A_{34} = A_{54} = A_{43} = A_{45}$
ξ_{10}	A_{44}

Tab. F.7: Parameter des *ab initio*-Paarpotentials für Stickstoff von Hellmann [108].

Parameter	Einheit	Wert
ε/k_B	K	150,0
σ	Å	3,5
A_{ξ_1}	K	$9{,}733\,479\,183\,83\times10^{6}$
A_{ξ_2}	K	$2{,}994\,602\,436\,65\times10^{6}$
A_{ξ_3}	K	$1{,}639\,477\,777\,34\times10^{7}$
A_{ξ_4}	K	$-9{,}545\,559\,778\,09\times10^{6}$
A_{ξ_5}	K	$1{,}221\,582\,592\,67\times10^{7}$
A_{ξ_6}	K	$-8{,}199\,080\,343\,47\times10^{6}$
α_{ξ_1}	$\mathrm{Å}^{-1}$	3,061 445 710 72
α_{ξ_2}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,153 199 406 21
α_{ξ_3}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,995 483 168 13
α_{ξ_4}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,587 109 923 61
α_{ξ_5}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,966 866 816 29
α_{ξ_6}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,846 611 956 57
$C_{6_{\xi_1}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$2{,}988\,071\,166\,92\times10^{6}$
$C_{6_{\xi_2}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$1{,}468\,896\,706\,54\times10^{7}$
$C_{6_{\xi_3}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$1{,}078\,746\,138\,77\times10^{7}$
$C_{6_{\xi_4}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$-6{,}082\,844\,671\,63\times10^{6}$
$C_{6_{\xi_5}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$4{,}903\,188\,118\,90\times10^{6}$
$C_{6_{\xi_6}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$-1{,}298\,418\,072\,74\times10^{7}$
b_{ξ_1}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,580 313 505 18
b_{ξ_2}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,425 779 615 27
b_{ξ_3}	$\mathrm{Å}^{-1}$	1,971 179 816 81
b_{ξ_4}	$\mathrm{Å}^{-1}$	3,457 604 383 02
b_{ξ_5}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,467 462 325 90
b_{ξ_6}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,025 085 423 07
q_1	$(\mathrm{K\,Å})^{1/2}$	$-8{,}327\,788\,454\,1\times10^{2}$
q_2	$(\mathrm{K\,Å})^{1/2}$	$1{,}601\,245\,077\,55\times10^{3}$
q_3	$(\mathrm{K\,Å})^{1/2}$	$-1{,}536\,932\,464\,28\times10^{3}$
q_4	$(\mathrm{K\,Å})^{1/2}$	$1{,}601\,245\,077\,55\times10^{3}$
q_5	$(\mathrm{K\,Å})^{1/2}$	$-8{,}327\,788\,454\,1\times10^{2}$
z_1	Å	$-6{,}800\,657\,103\,89\times10^{-1}$
z_2	Å	$-4{,}477\,630\,066\,88\times10^{-1}$
z_3	Å	0,0
z_4	Å	$4{,}477\,630\,066\,88\times10^{-1}$
z_5	Å	$6{,}800\,657\,103\,89\times10^{-1}$

Tab. F.8: Parameter des *ab initio*-Paarpotentials für Kohlendioxid von Hellmann [109].

Parameter	Einheit	Wert
ε/k_B	K	300,0
σ	Å	4,0
A_{ξ_1}	K	$-2{,}479\,103\,653\,53\times10^{6}$
A_{ξ_2}	K	$6{,}591\,604\,704\,72\times10^{6}$
A_{ξ_3}	K	$-1{,}977\,763\,083\,89\times10^{7}$
A_{ξ_4}	K	$3{,}841\,656\,306\,48\times10^{7}$
A_{ξ_5}	K	$-1{,}245\,703\,244\,66\times10^{6}$
A_{ξ_6}	K	$4{,}513\,173\,230\,34\times10^{7}$
A_{ξ_7}	K	$-1{,}160\,486\,120\,08\times10^{8}$
A_{ξ_8}	K	$-1{,}030\,794\,026\,89\times10^{7}$
A_{ξ_9}	K	$3{,}408\,249\,680\,85\times10^{7}$
$A_{\xi_{10}}$	K	$-9{,}150\,276\,987\,01\times10^{7}$
α_{ξ_1}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,083 192 180 48
α_{ξ_2}	$\mathrm{Å}^{-1}$	3,166 814 477 68
α_{ξ_3}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,461 635 395 34
α_{ξ_4}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,485 890 873 70
α_{ξ_5}	$\mathrm{Å}^{-1}$	1,678 136 686 62
α_{ξ_6}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,659 695 702 94
α_{ξ_7}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,771 696 445 14
α_{ξ_8}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,985 357 965 69
α_{ξ_9}	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,758 708 812 39
$\alpha_{\xi_{10}}$	$\mathrm{Å}^{-1}$	2,872 673 557 69
$C_{6_{\xi_1}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$-3{,}067\,476\,265\,63\times10^{7}$
$C_{6_{\xi_2}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$6{,}984\,698\,353\,05\times10^{7}$
$C_{6_{\xi_3}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$-1{,}438\,061\,915\,93\times10^{8}$
$C_{6_{\xi_4}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$1{,}212\,268\,243\,65\times10^{8}$
$C_{6_{\xi_5}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$-1{,}093\,984\,729\,25\times10^{8}$
$C_{6_{\xi_6}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$8{,}117\,028\,810\,95\times10^{7}$
$C_{6_{\xi_7}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$2{,}632\,418\,962\,84\times10^{7}$
$C_{6_{\xi_8}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$1{,}263\,494\,489\,08\times10^{8}$
$C_{6_{\xi_9}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$-2{,}857\,692\,080\,67\times10^{8}$
$C_{6_{\xi_{10}}}$	$\mathrm{K\,Å}^6$	$5{,}511\,797\,089\,53\times10^{8}$

Tab. F.8: Fortsetzung.

Parameter	Einheit	Wert
$C_{8_{\xi_1}}$	K Å^8	$2{,}115\,222\,171\,49\times10^{8}$
$C_{8_{\xi_2}}$	K Å^8	$-8{,}106\,389\,947\,30\times10^{8}$
$C_{8_{\xi_3}}$	K Å^8	$3{,}559\,290\,667\,14\times10^{9}$
$C_{8_{\xi_4}}$	K Å^8	$-2{,}868\,913\,739\,77\times10^{9}$
$C_{8_{\xi_5}}$	K Å^8	$1{,}146\,776\,672\,24\times10^{9}$
$C_{8_{\xi_6}}$	K Å^8	$-2{,}108\,053\,035\,25\times10^{9}$
$C_{8_{\xi_7}}$	K Å^8	$-1{,}735\,698\,590\,05\times10^{8}$
$C_{8_{\xi_8}}$	K Å^8	$-4{,}967\,599\,751\,58\times10^{8}$
$C_{8_{\xi_9}}$	K Å^8	$1{,}223\,238\,558\,71\times10^{9}$
$C_{8_{\xi_{10}}}$	K Å^8	$-1{,}312\,180\,539\,88\times10^{9}$
b_{ξ_1}	Å^{-1}	3,149 801 066 37
b_{ξ_2}	Å^{-1}	2,469 037 522 51
b_{ξ_3}	Å^{-1}	1,571 035 630 97
b_{ξ_4}	Å^{-1}	1,571 035 630 97
b_{ξ_5}	Å^{-1}	2,144 519 601 63
b_{ξ_6}	Å^{-1}	1,468 431 911 21
b_{ξ_7}	Å^{-1}	4,140 211 277 55
b_{ξ_8}	Å^{-1}	2,726 347 412 38
b_{ξ_9}	Å^{-1}	2,448 157 959 87
$b_{\xi_{10}}$	Å^{-1}	2,276 148 753 17
q_1	(K Å)$^{1/2}$	$-1{,}974\,172\,078\,28\times10^{2}$
q_2	(K Å)$^{1/2}$	$1{,}680\,700\,833\,18\times10^{2}$
q_3	(K Å)$^{1/2}$	$-2{,}559\,640\,832\,27\times10^{3}$
q_4	(K Å)$^{1/2}$	$5{,}177\,975\,913\,56\times10^{3}$
q_5	(K Å)$^{1/2}$	$-2{,}559\,640\,832\,27\times10^{3}$
q_6	(K Å)$^{1/2}$	$1{,}680\,700\,833\,18\times10^{2}$
q_7	(K Å)$^{1/2}$	$-1{,}974\,172\,078\,28\times10^{2}$
z_1	Å	−1,287 417 816 26
z_2	Å	−1,181 928 254 24
z_3	Å	$-1{,}860\,784\,916\,59\times10^{-1}$
z_4	Å	0,0
z_5	Å	$1{,}860\,784\,916\,59\times10^{-1}$
z_6	Å	1,181 928 254 24
z_7	Å	1,287 417 816 26

Tab. F.9: Parameter der *ab initio*-Paarpotentiale für Stickstoff und Kohlendioxid von Hellmann [108, 109] zur Berechnung der Long-Range-Korrekturen.

Parameter	Einheit	Wert
	Stickstoff	
$\bar{A}$	K	$7{,}009\,608\,363\,520\times10^{6}$
$\bar{\alpha}$	Å^{-1}	$2{,}712\,194\,324\,647$
$\bar{C}_6$	K Å^6	$5{,}088\,865\,099\,400\times10^{5}$
$\bar{b}$	Å^{-1}	$2{,}705\,063\,134\,346$
	Kohlendioxid	
$\bar{A}$	K	$-6{,}626\,631\,772\,35\times10^{7}$
$\bar{\alpha}$	Å^{-1}	$2{,}616\,934\,082\,07$
$\bar{C}_6$	K Å^6	$1{,}100\,426\,341\,400\times10^{6}$
$\bar{C}_8$	K Å^8	$-1{,}821\,594\,593\,600\times10^{7}$
$\bar{b}$	Å^{-1}	$2{,}293\,350\,452\,882$

Tab. F.10: Parameter der temperaturabhängigen Idealanteile der spezifischen isobaren Wärmekapazität für Stickstoff [237] und Kohlendioxid [236].

Parameter	Einheit	Wert
	Stickstoff	
a_0	-	3,5
a_1	K^{-1}	$3{,}066\,469\times10^{-6}$
a_2	K^{-2}	$4{,}701\,240\times10^{-9}$
a_3	K^{-3}	$-3{,}987\,984\times10^{-13}$
a_4	-	$1{,}012\,941$
u	-	336,011 K / T
	Kohlendioxid	
a_3^0	-	2,5
a_4^0	-	$1{,}994\,270\,42$
a_5^0	-	$6{,}210\,524\,8\times10^{-1}$
a_6^0	-	$4{,}119\,529\,3\times10^{-1}$
a_7^0	-	$1{,}040\,289\,22$
a_8^0	-	$8{,}327\,678\times10^{-2}$
θ_4^0	-	$3{,}151\,63$
θ_5^0	-	$6{,}111\,90$
θ_6^0	-	$6{,}777\,08$
θ_7^0	-	$1{,}132\,384\times10^{1}$
θ_8^0	-	$2{,}708\,792\times10^{1}$

G Extrapolation der Simulationsergebnisse ins thermodynamische Limit

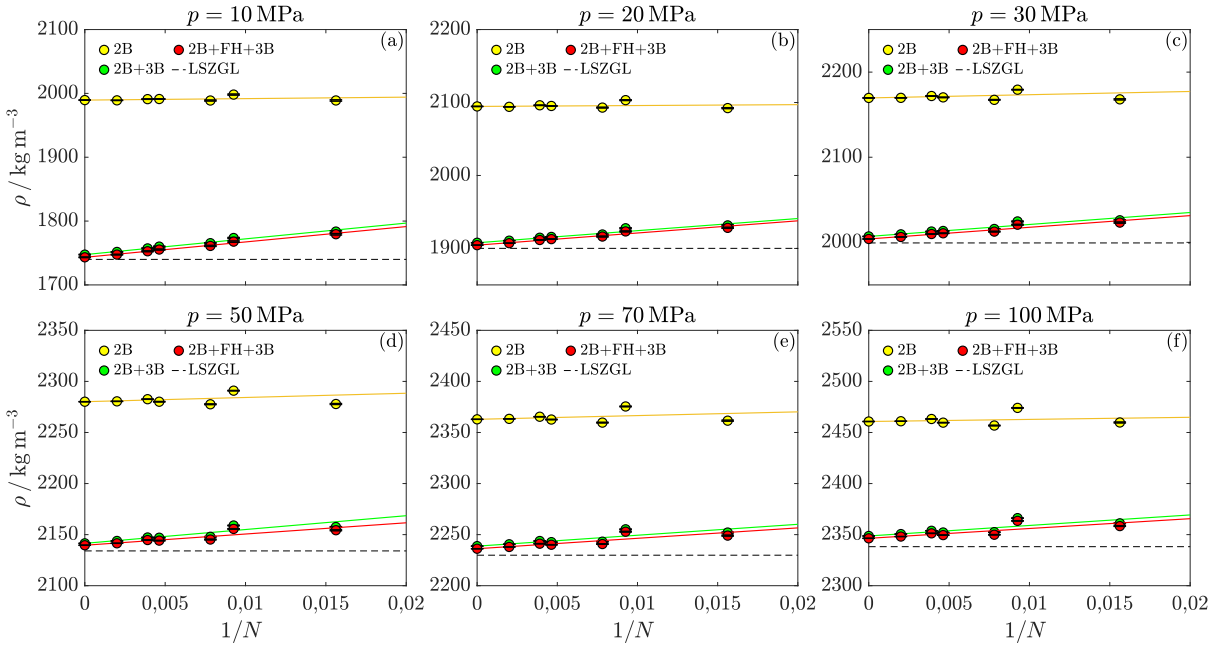


Abb. G.1: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

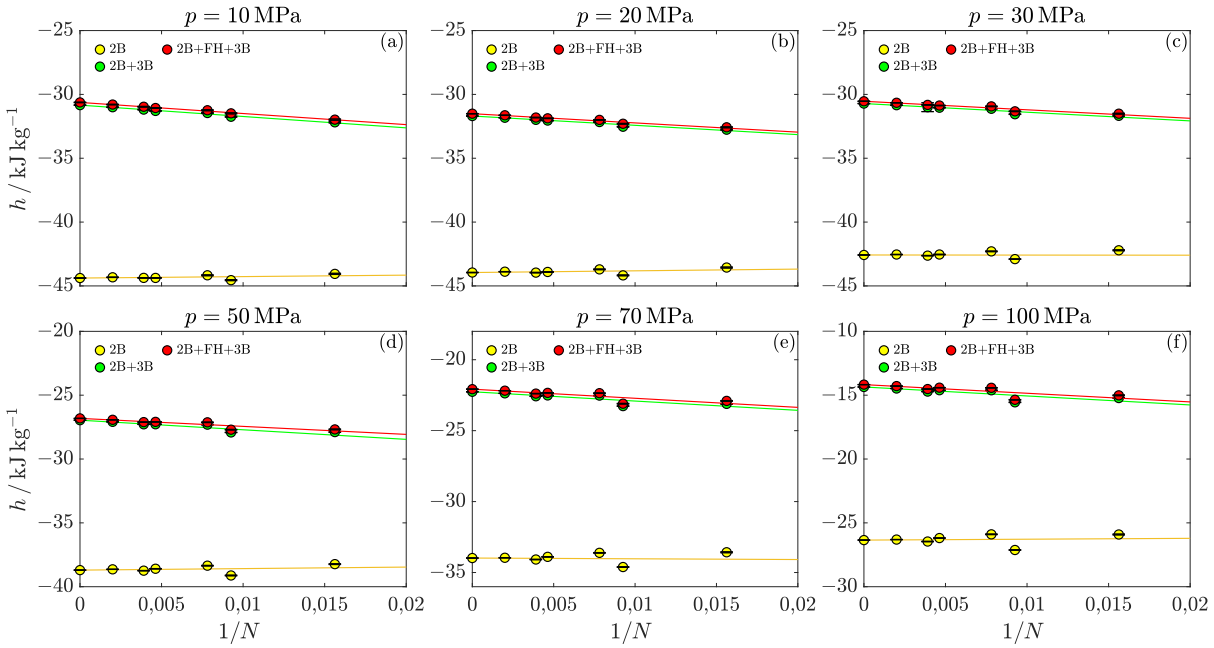


Abb. G.2: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B.

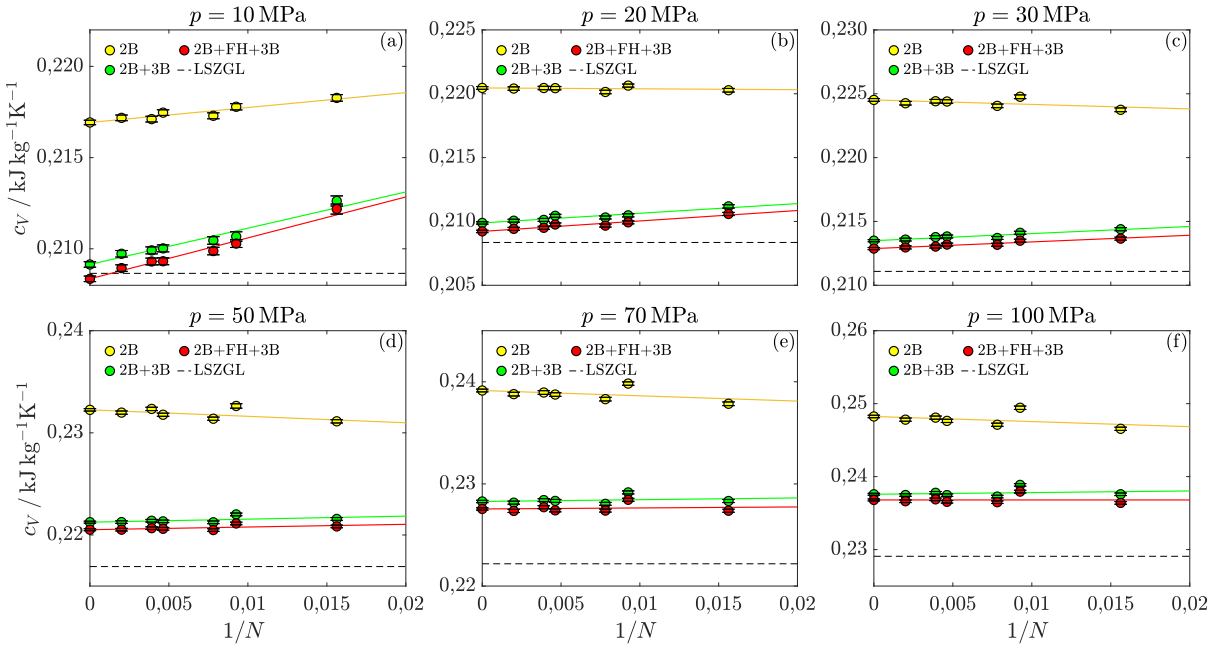


Abb. G.3: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

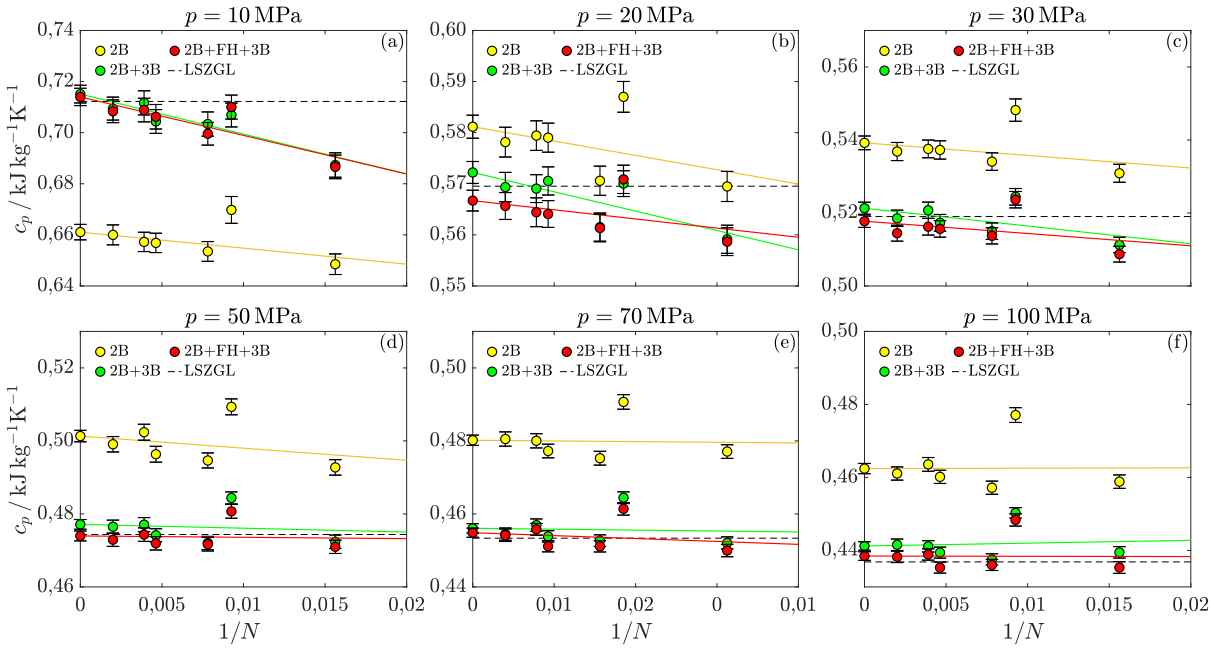


Abb. G.4: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

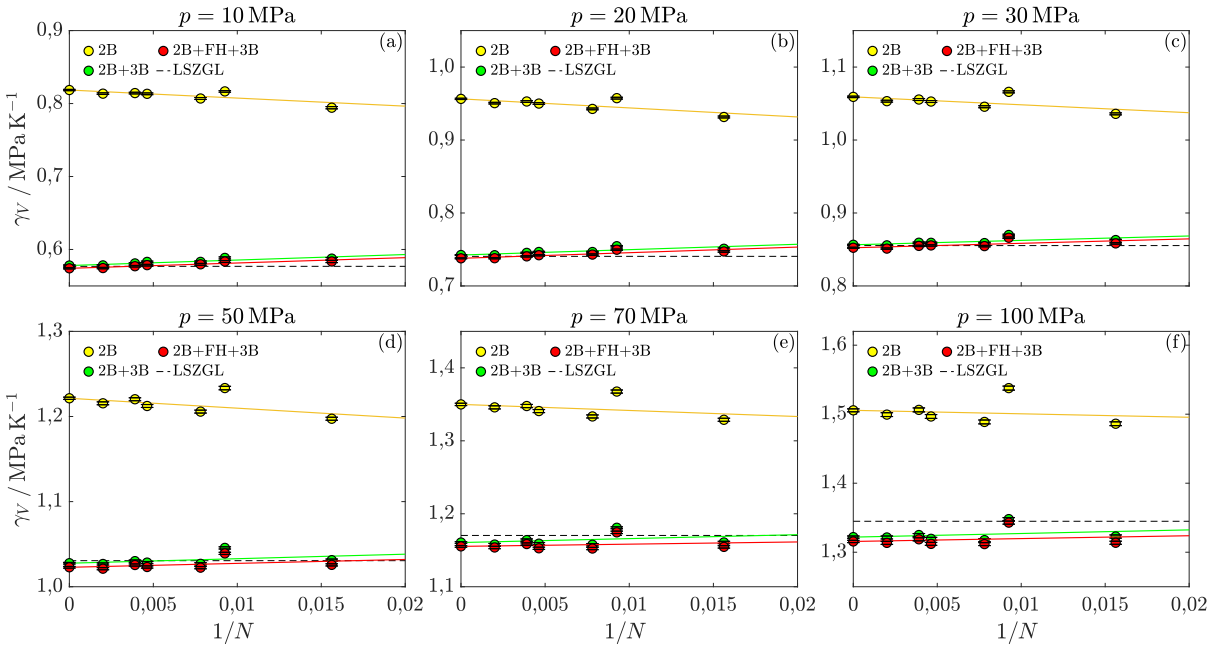


Abb. G.5: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

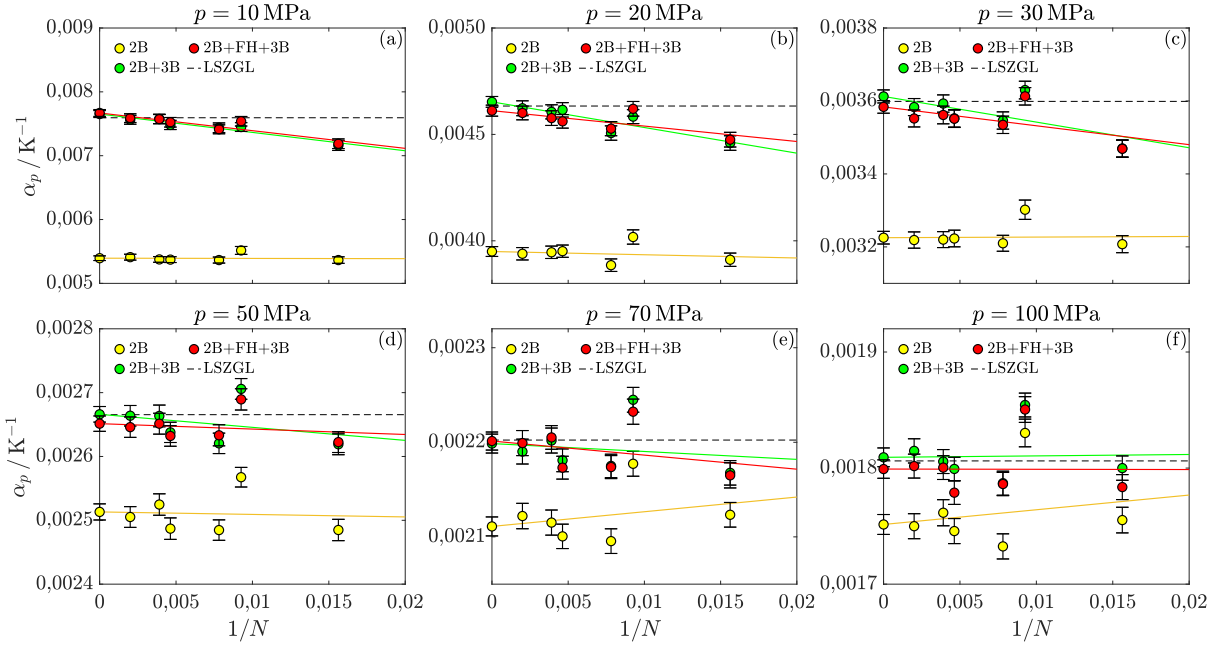


Abb. G.6: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

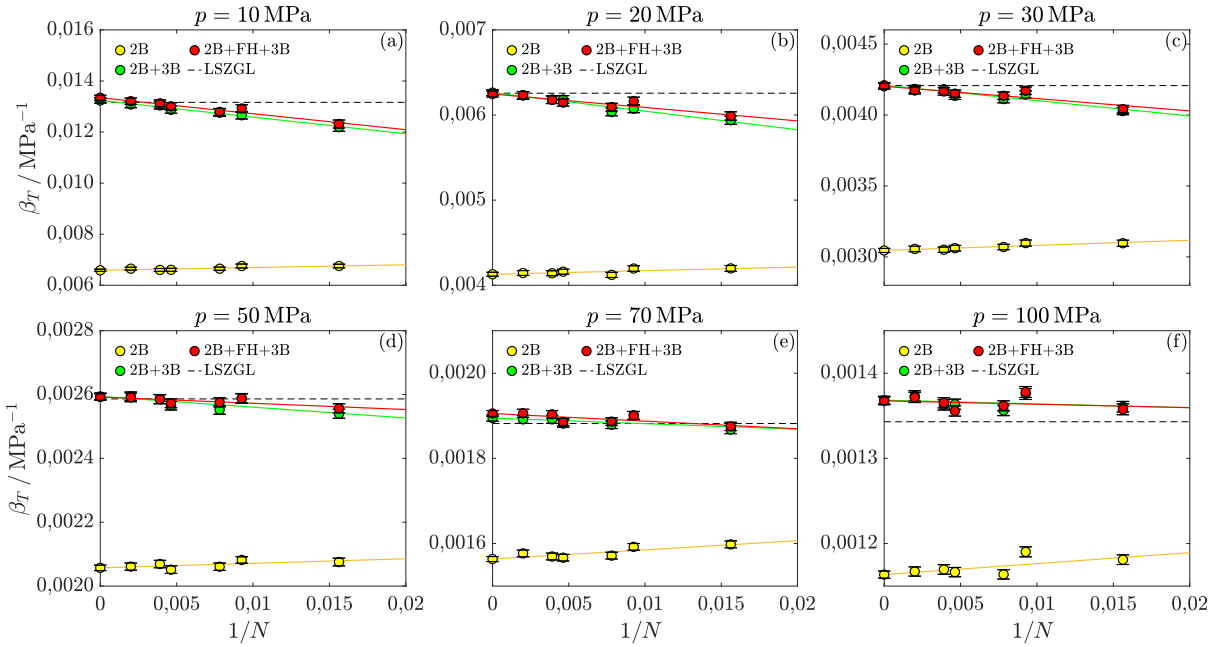


Abb. G.7: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

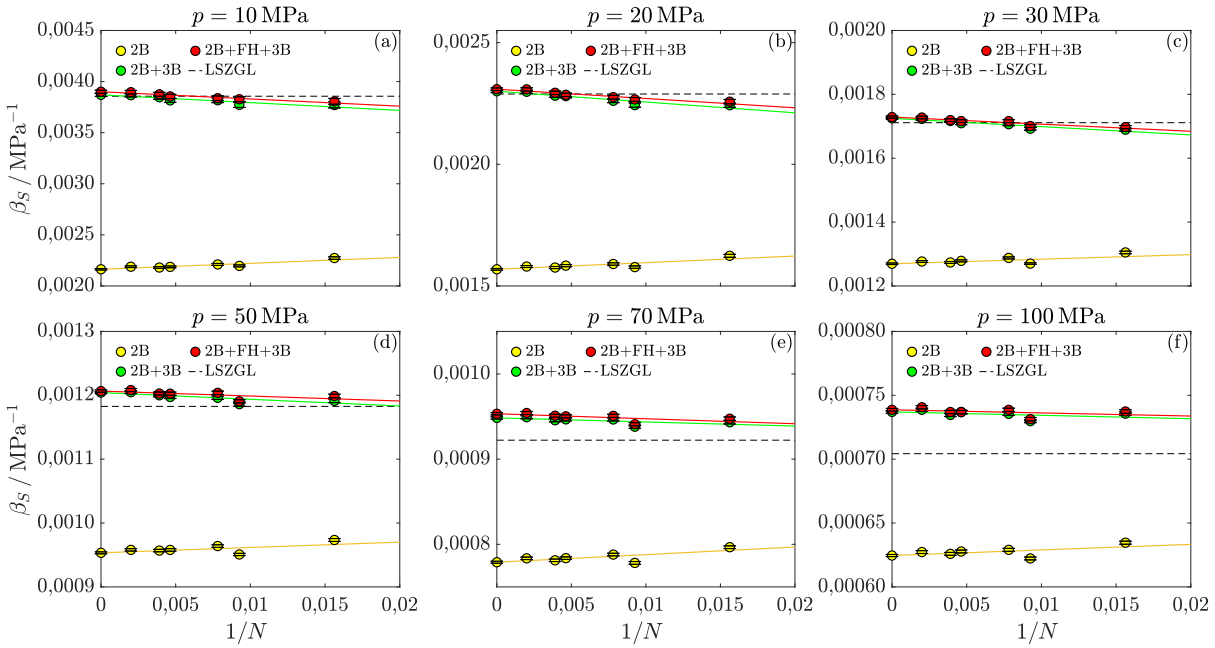


Abb. G.8: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

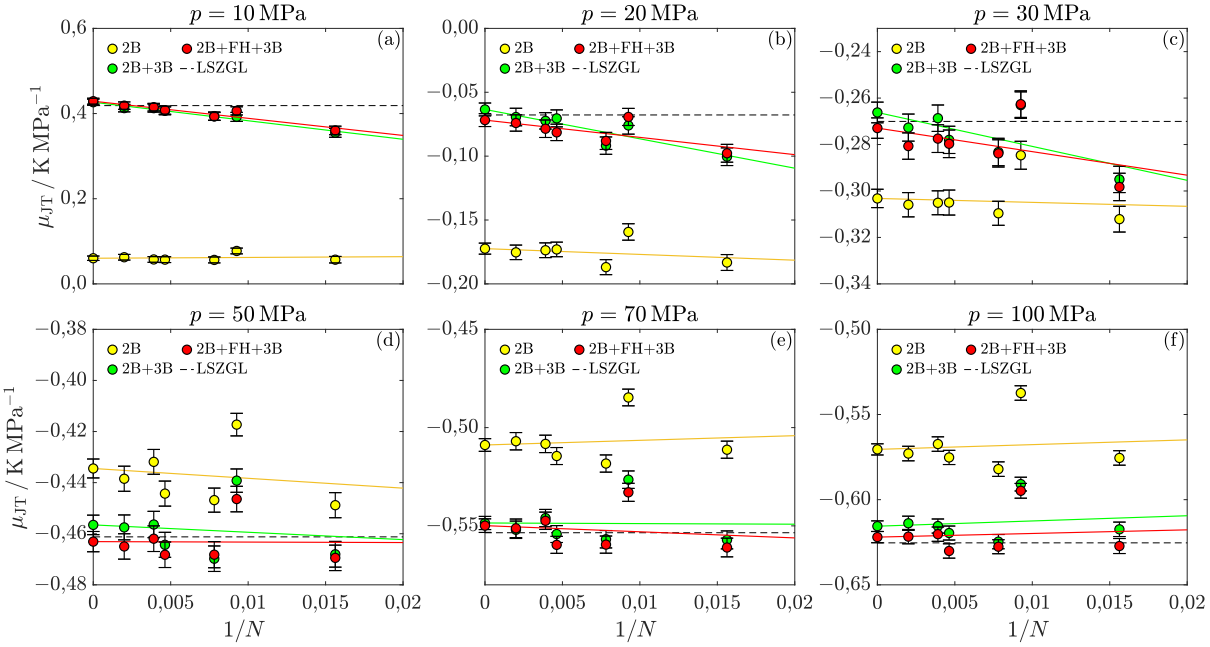


Abb. G.9: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

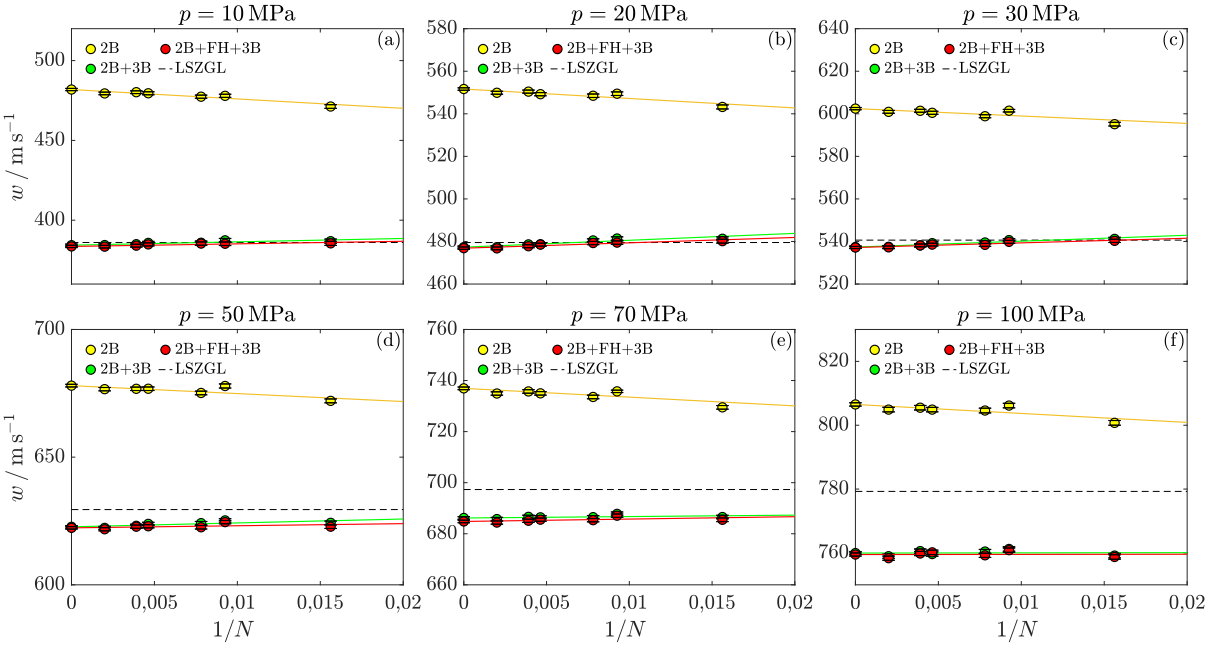


Abb. G.10: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Krypton bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

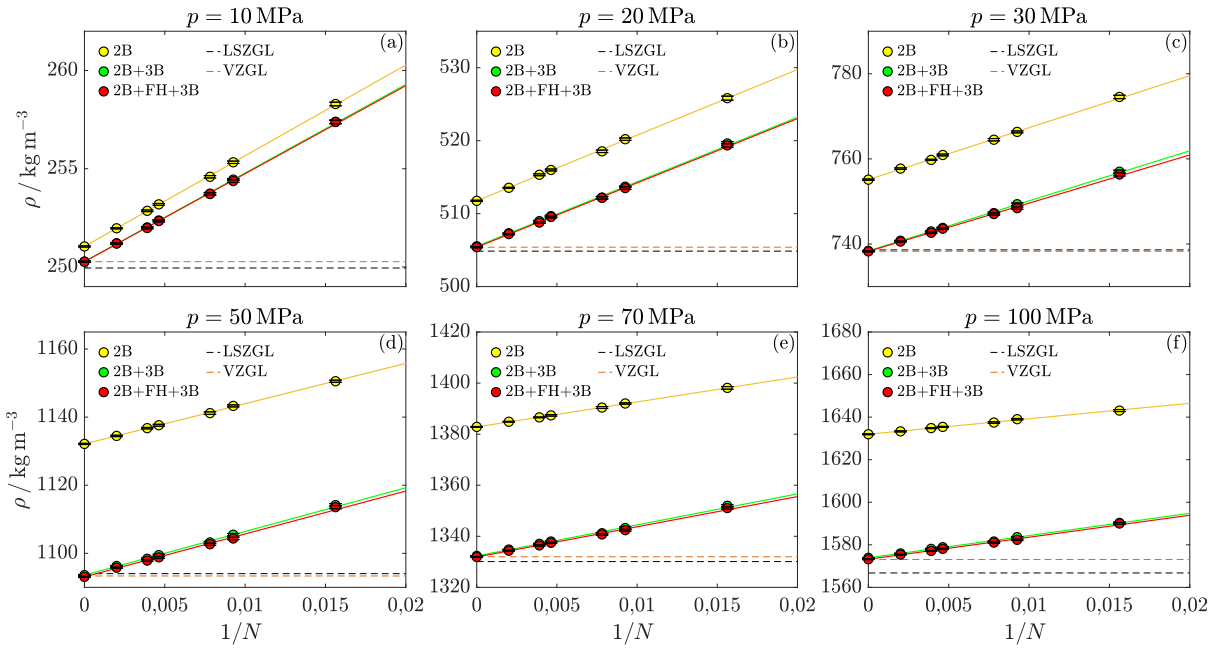


Abb. G.11: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

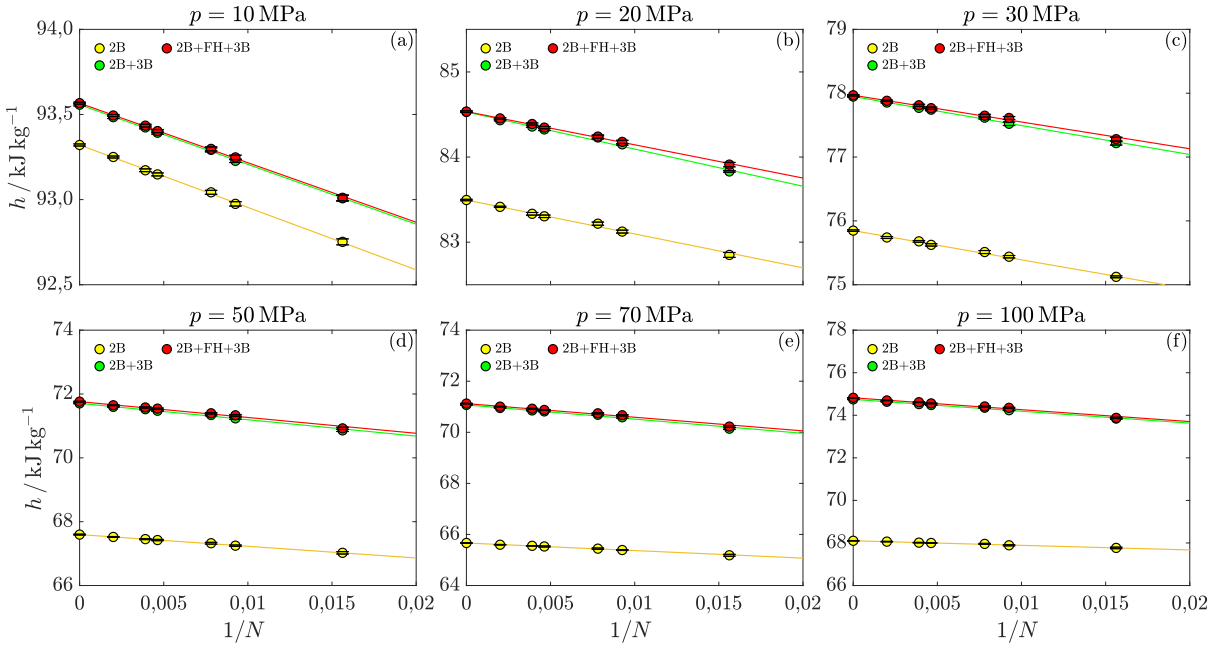


Abb. G.12: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B.

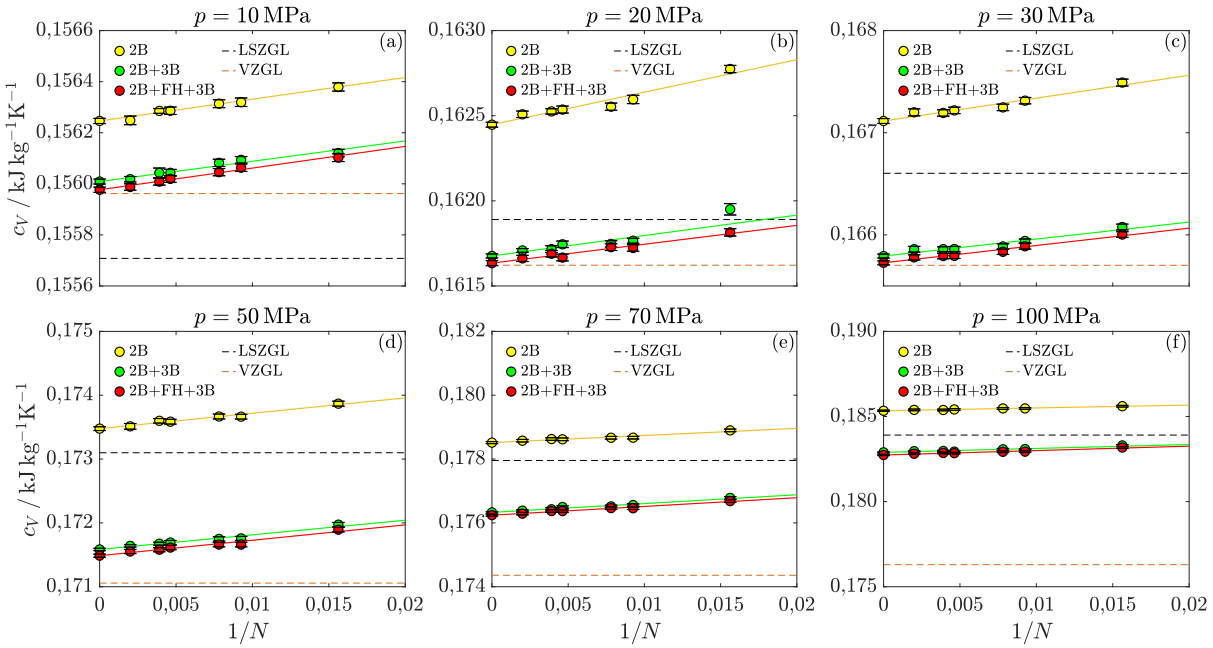


Abb. G.13: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

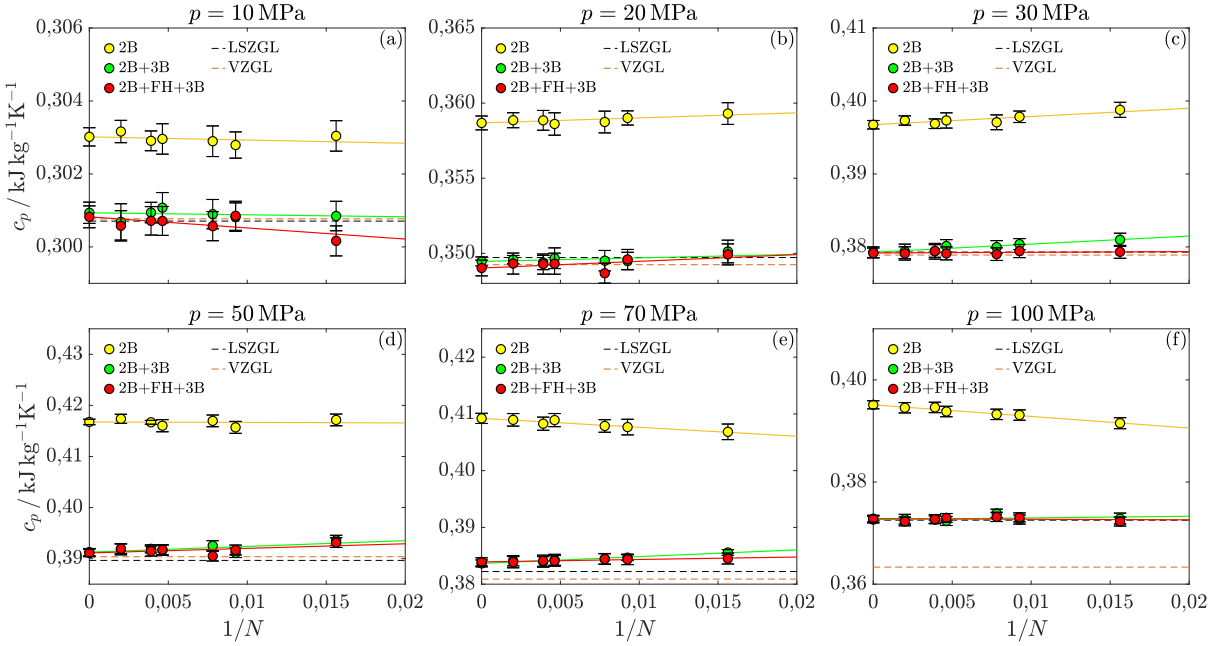


Abb. G.14: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

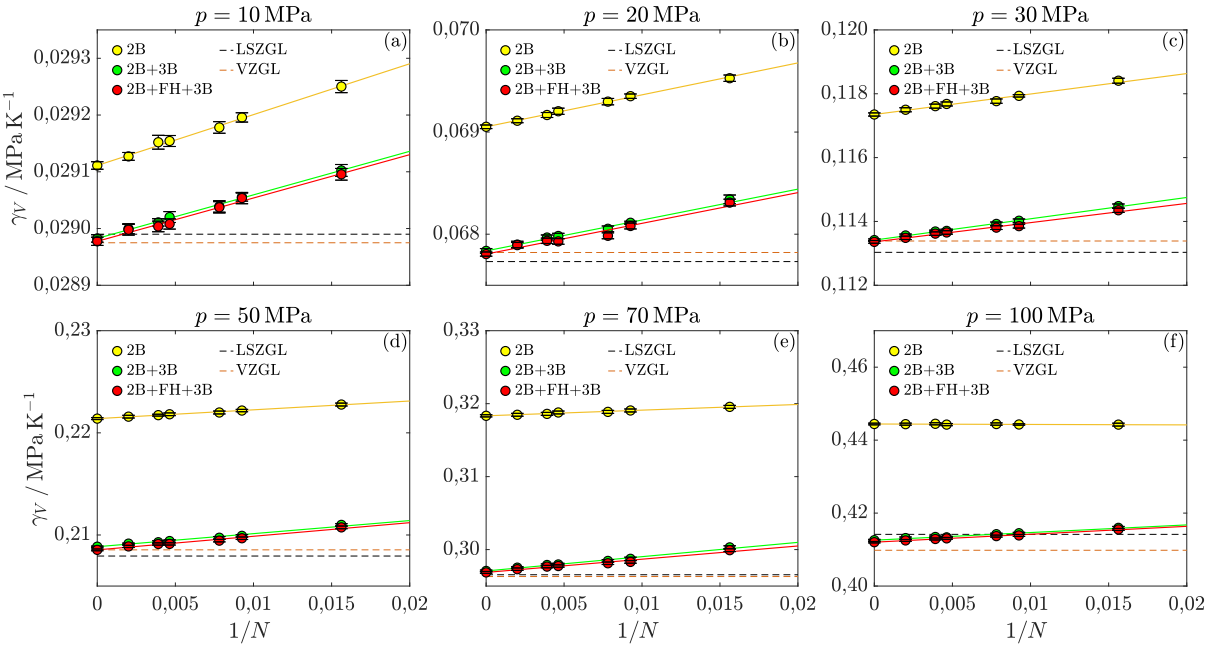


Abb. G.15: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

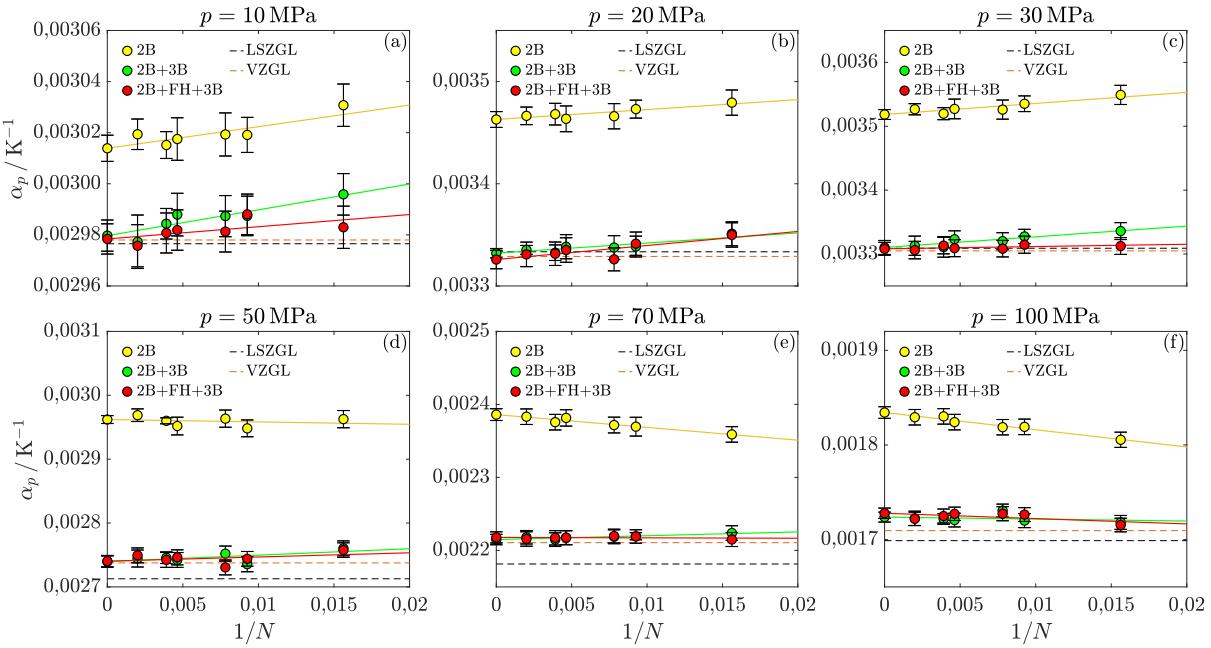


Abb. G.16: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

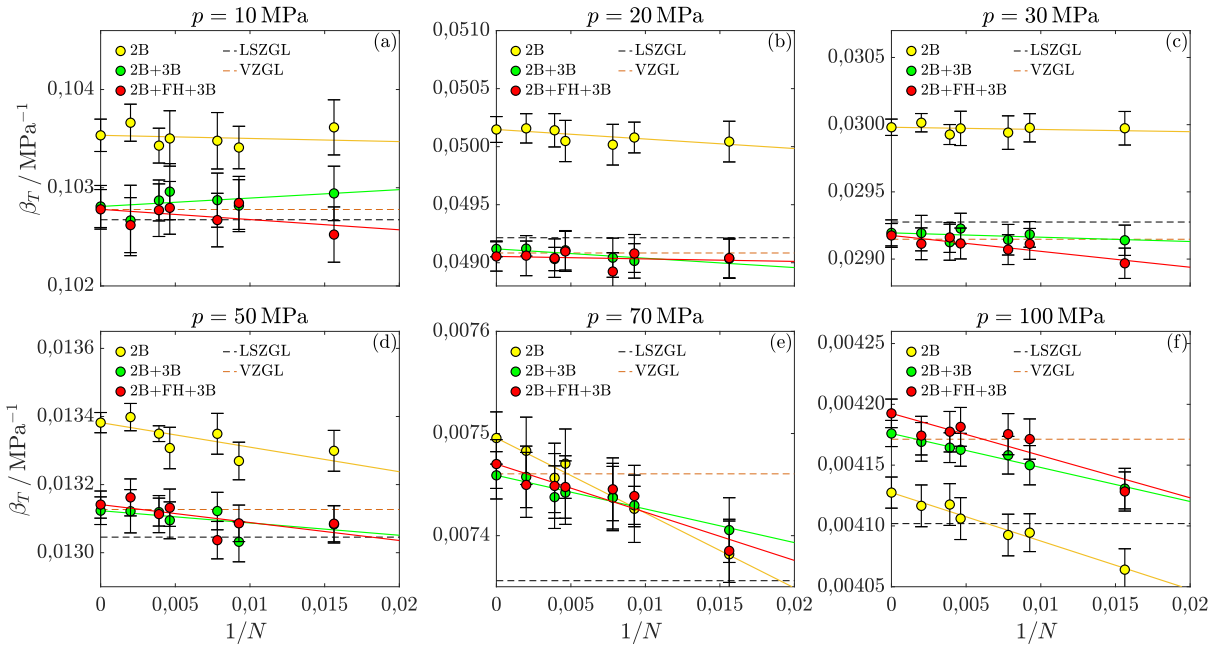


Abb. G.17: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

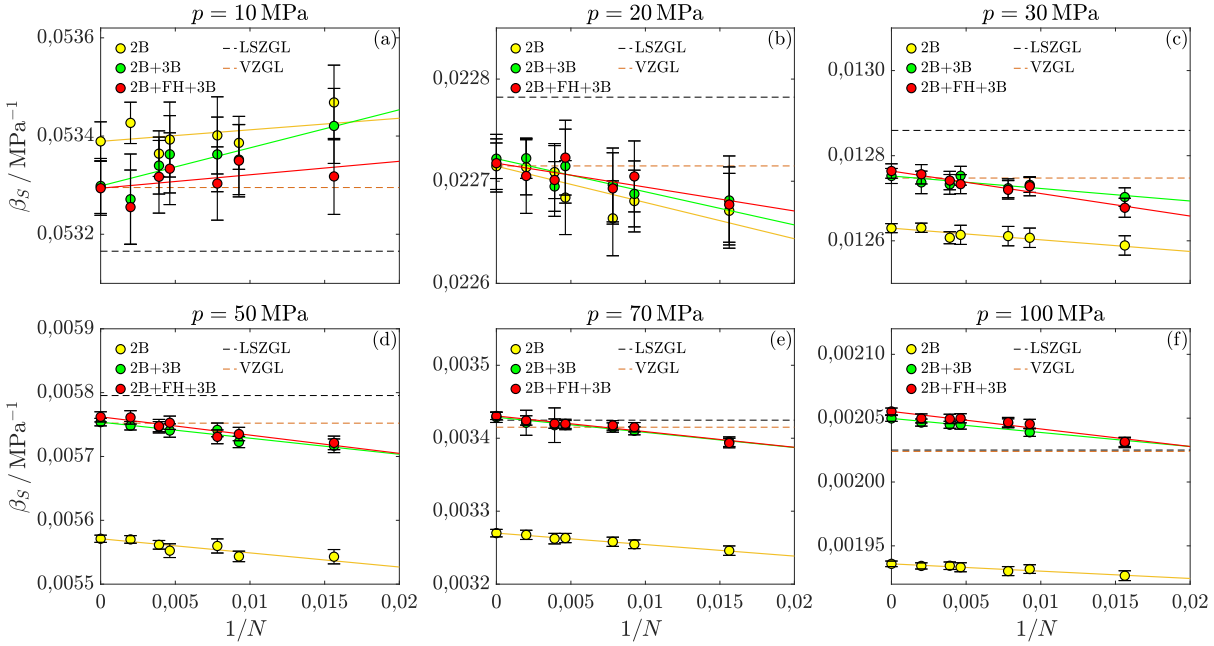


Abb. G.18: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

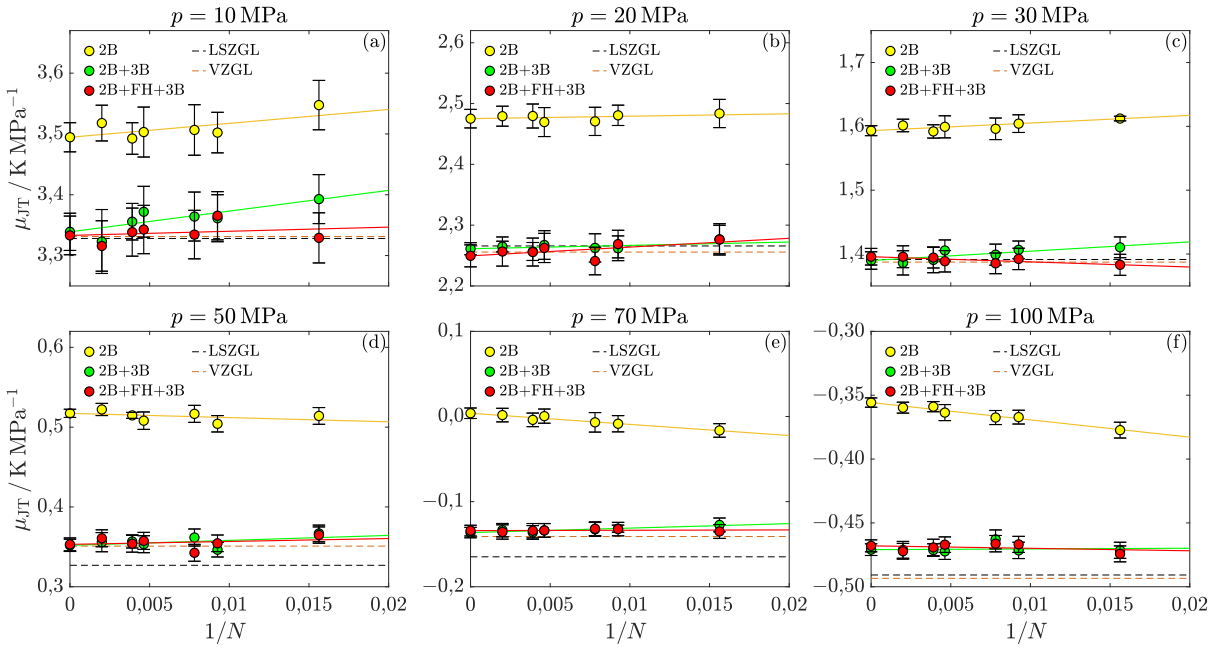


Abb. G.19: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

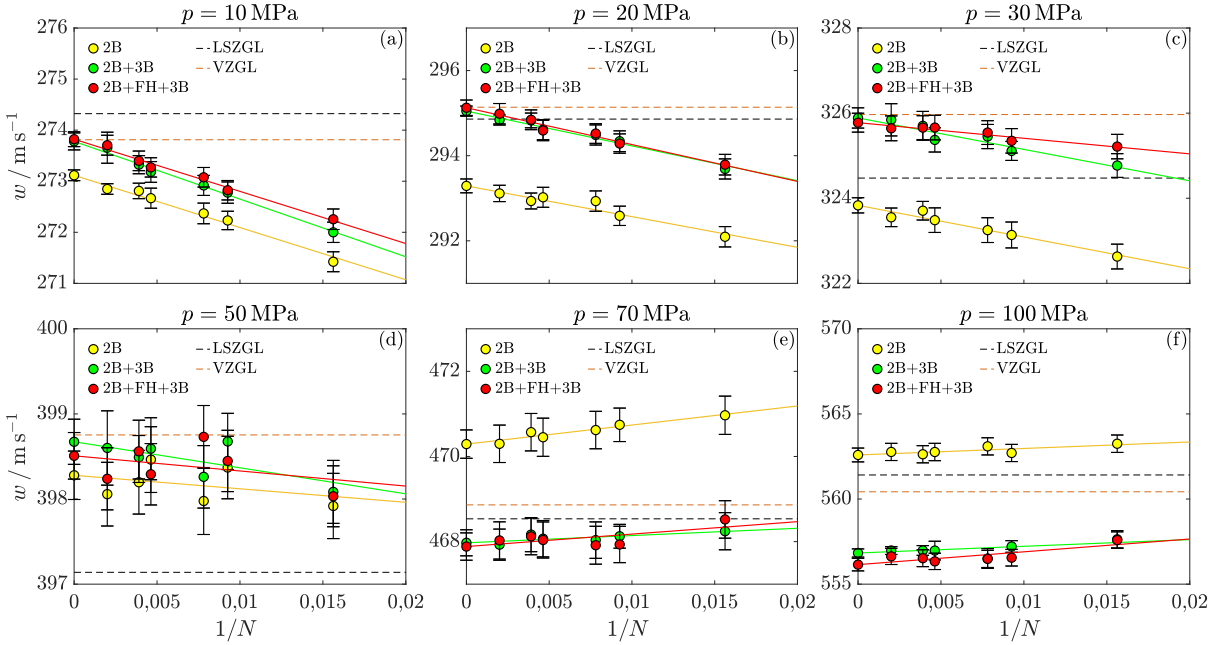


Abb. G.20: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Krypton bei 420 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B.

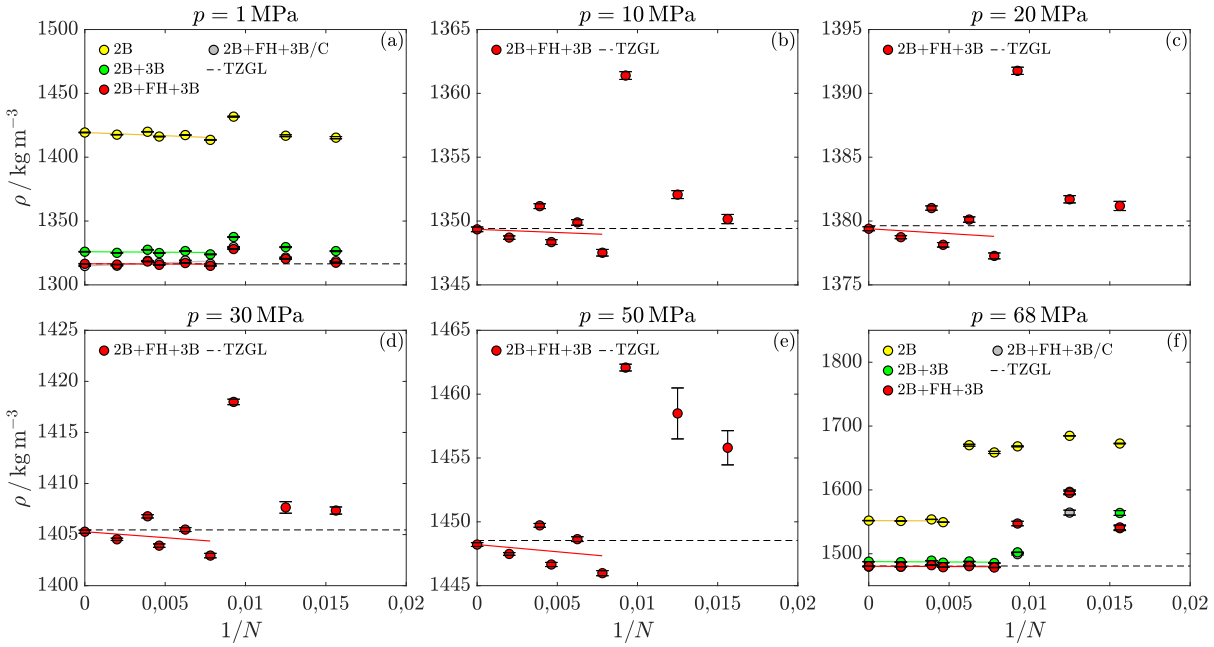


Abb. G.21: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

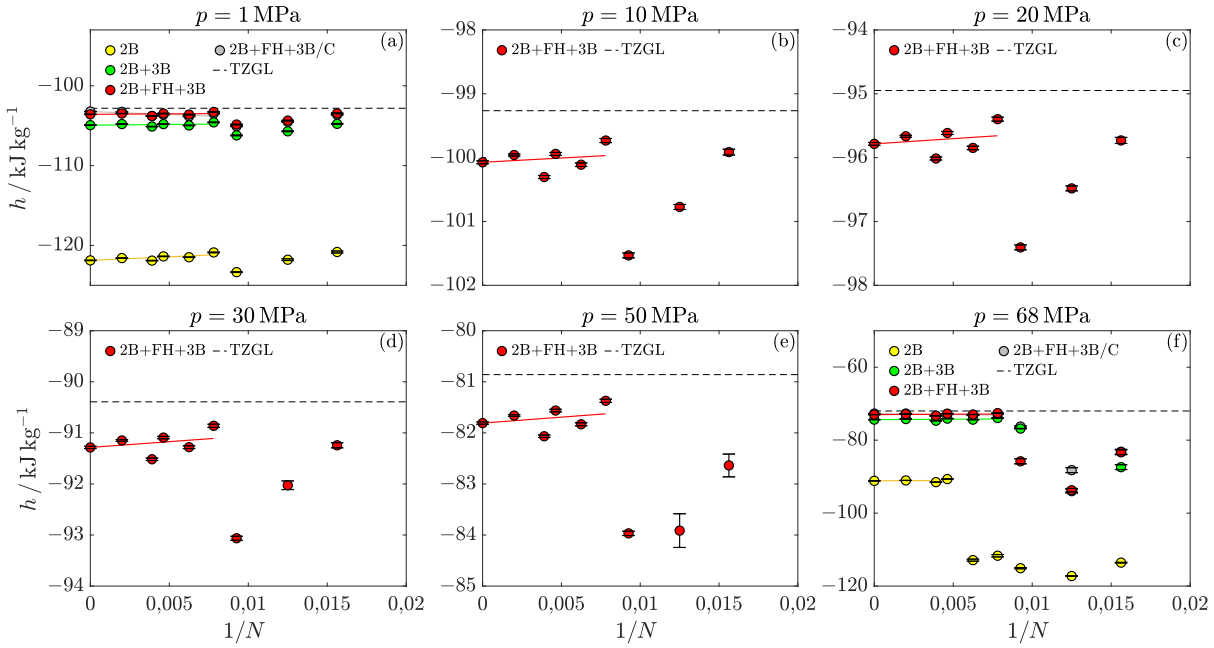


Abb. G.22: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

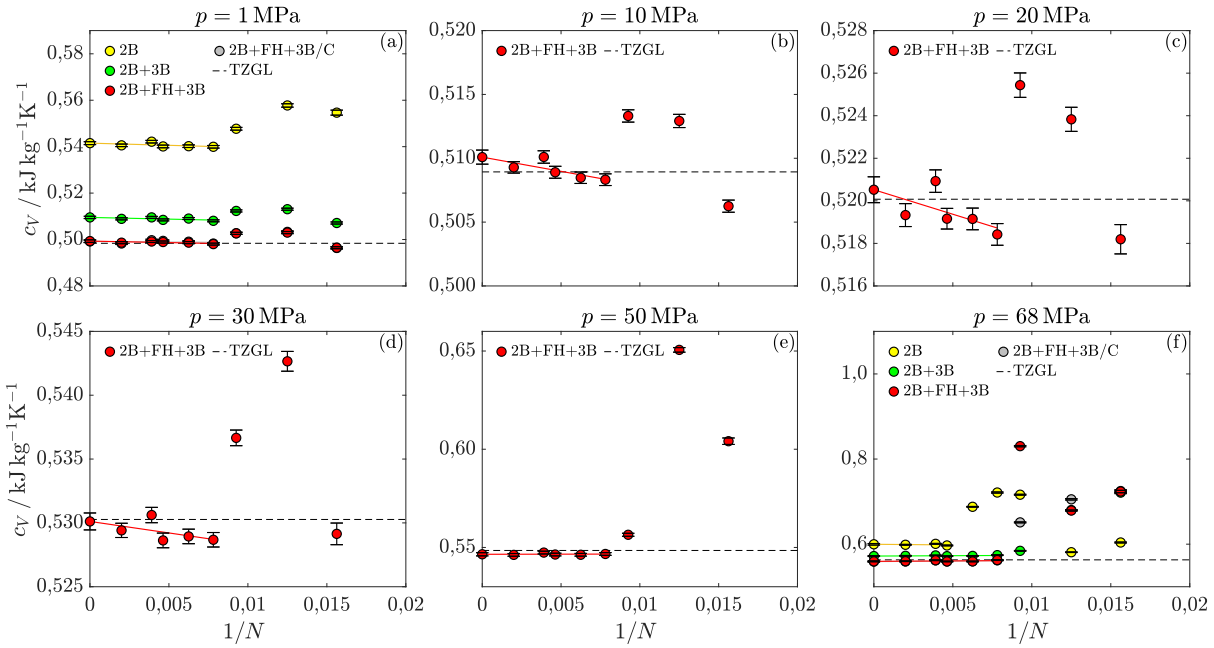


Abb. G.23: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

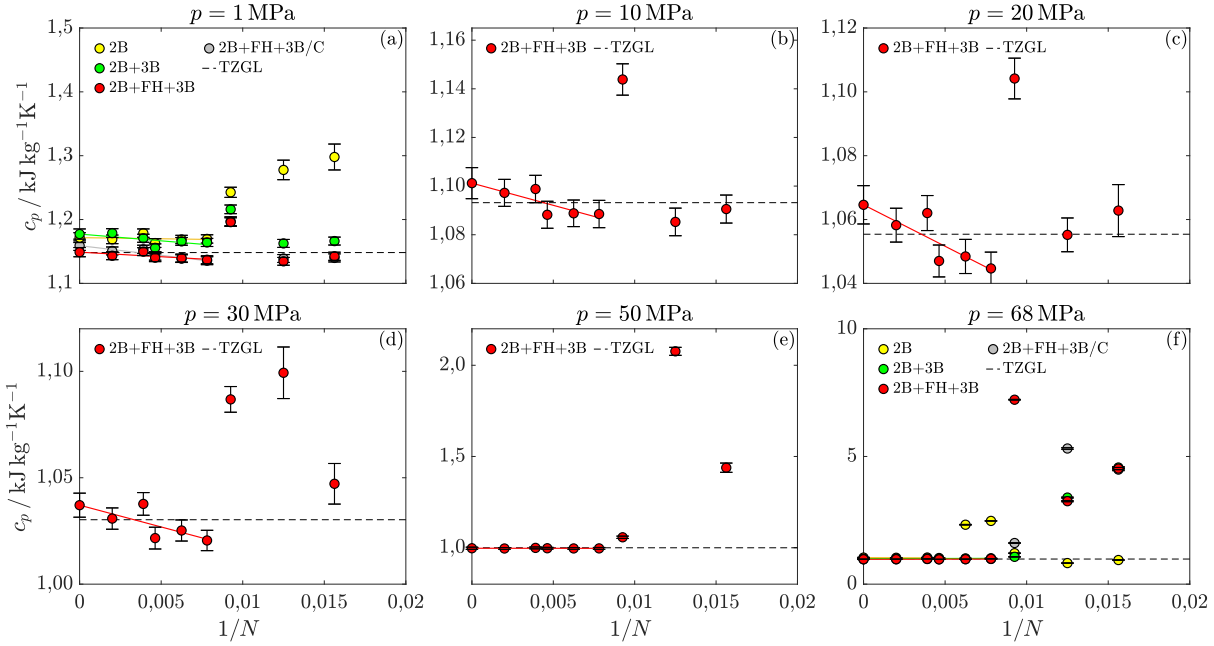


Abb. G.24: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

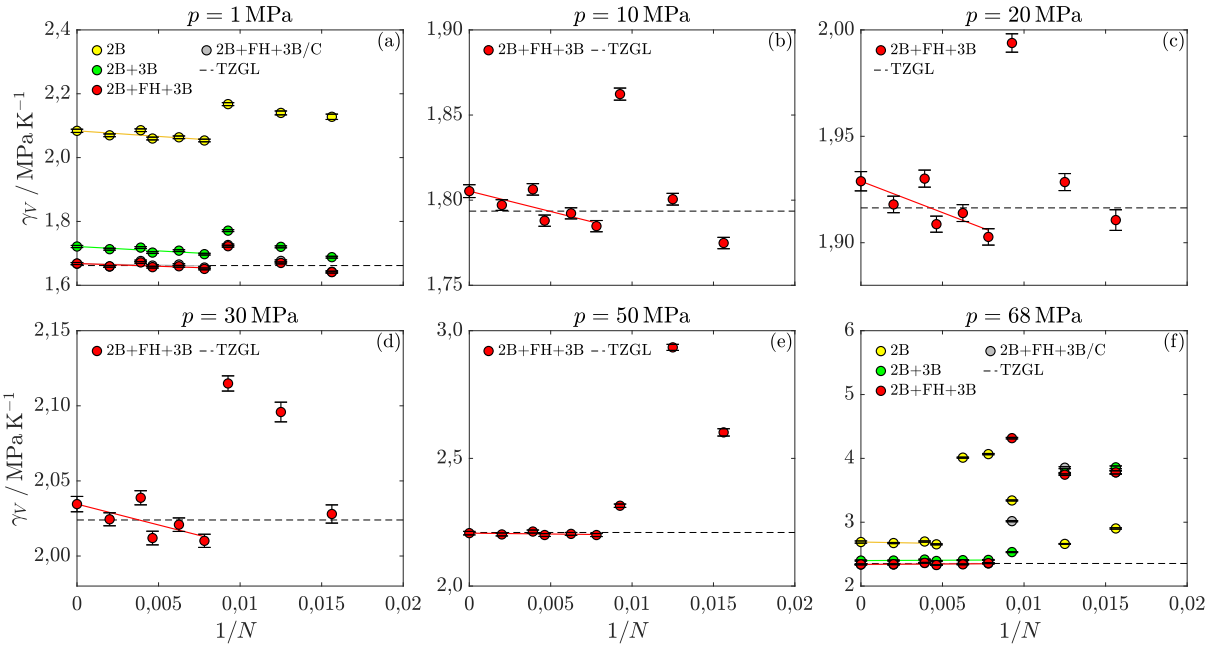


Abb. G.25: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

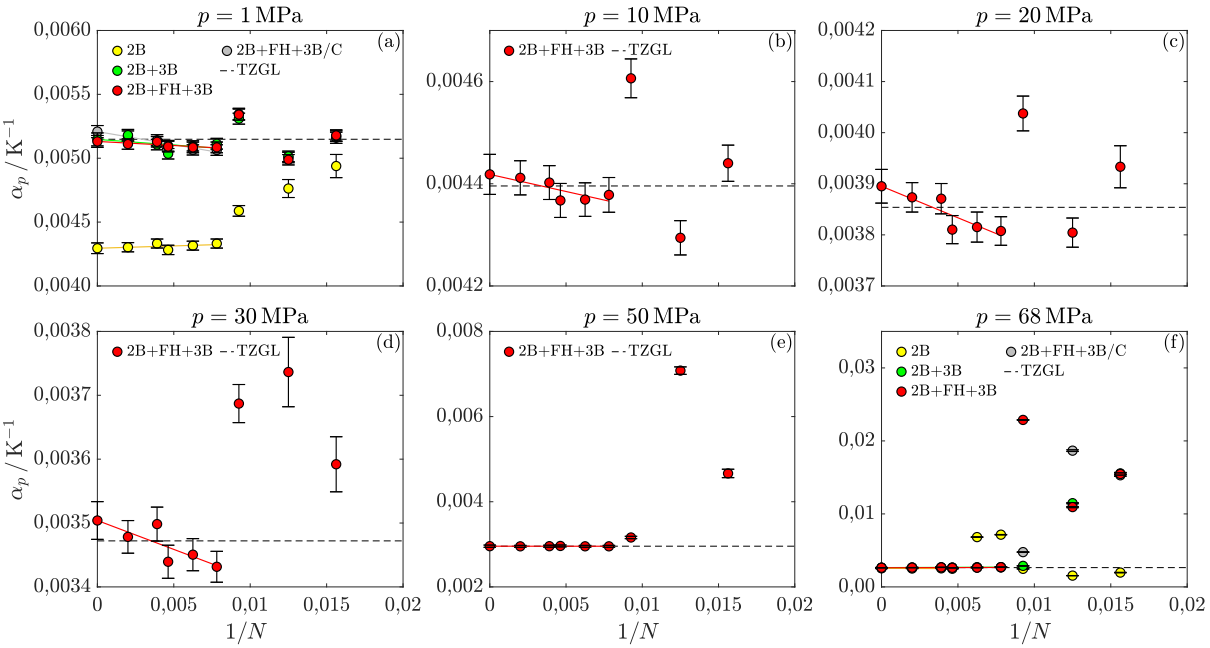


Abb. G.26: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

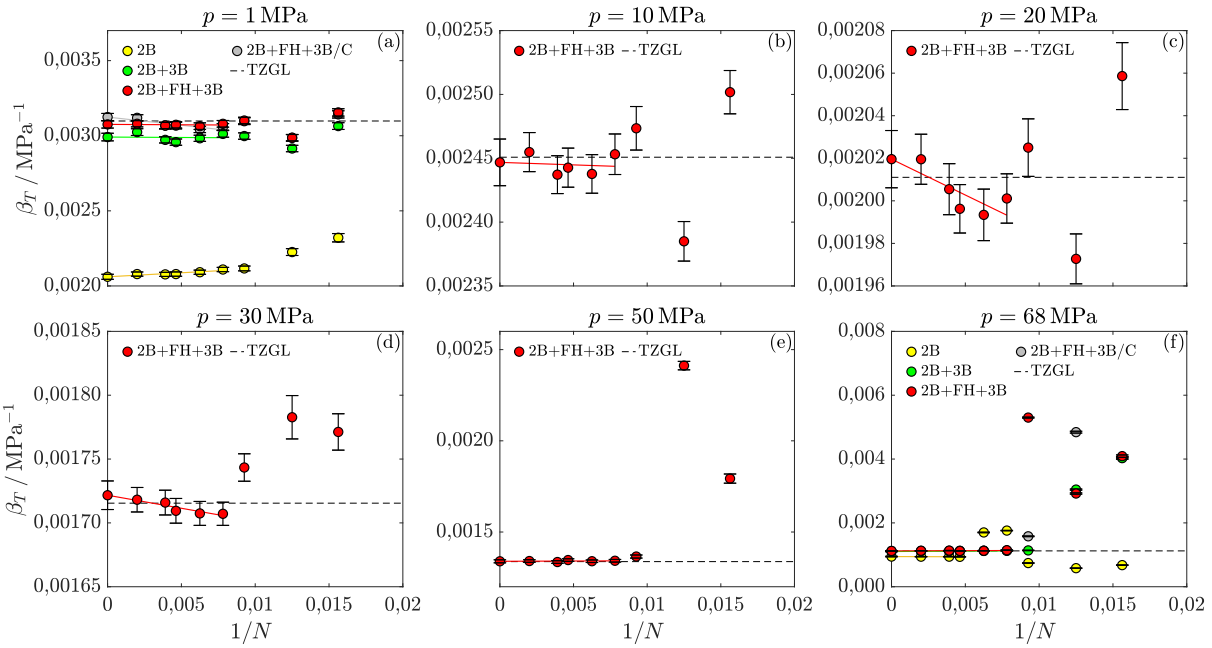


Abb. G.27: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

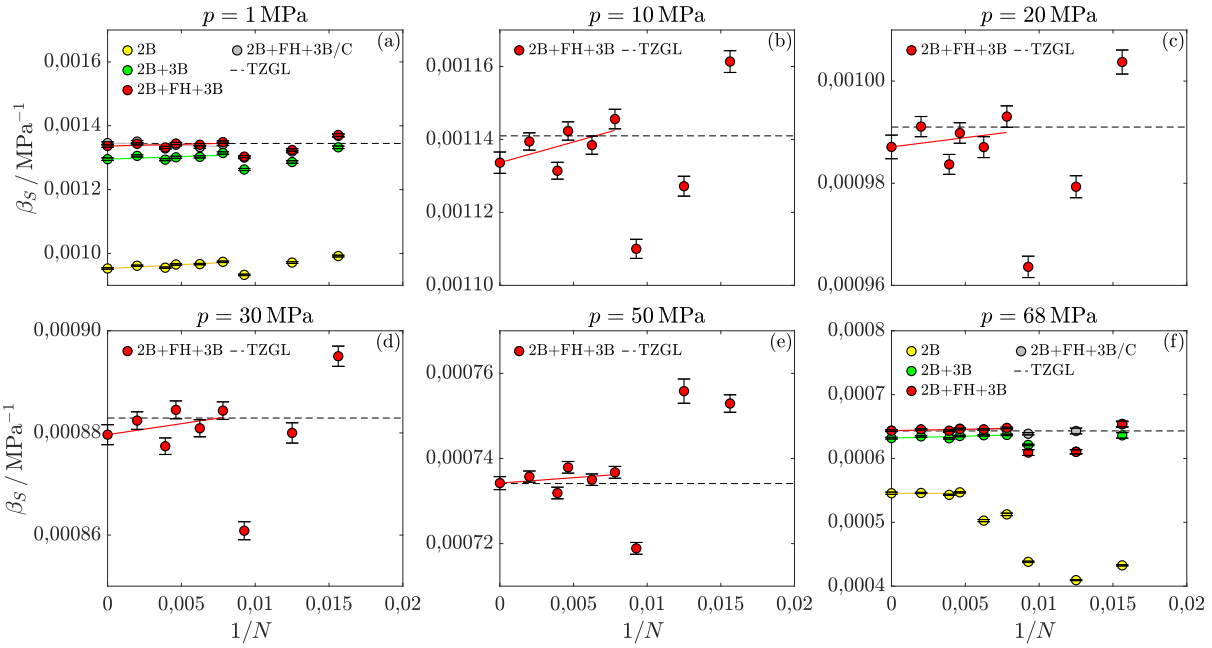


Abb. G.28: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

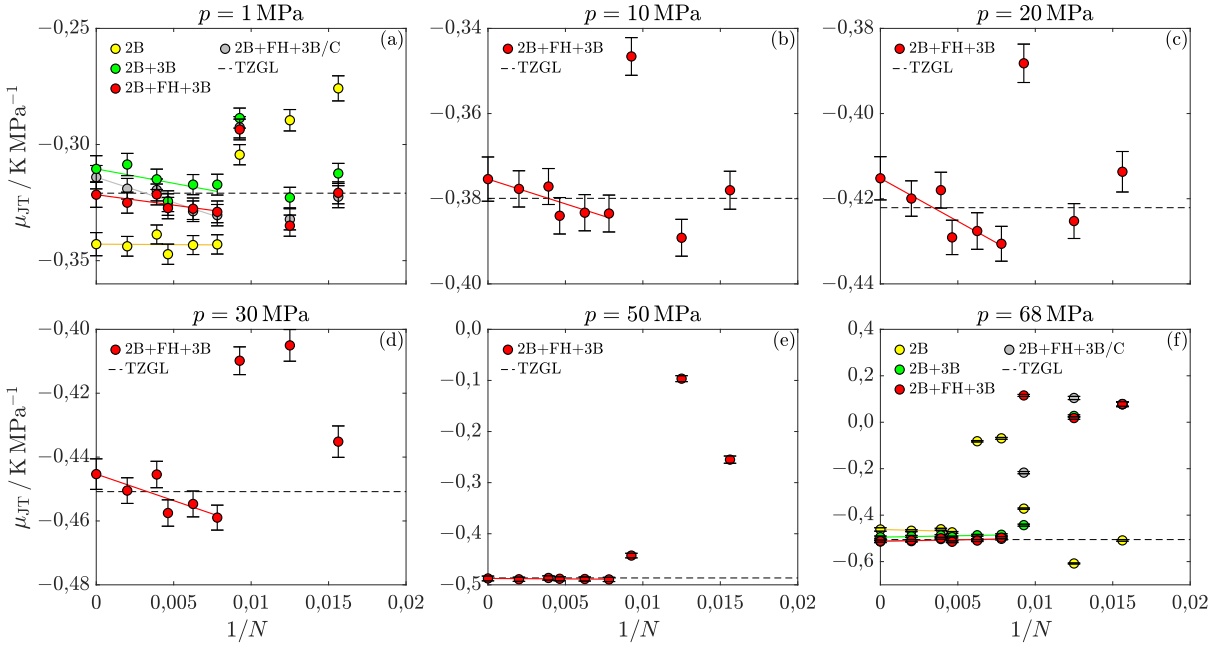


Abb. G.29: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

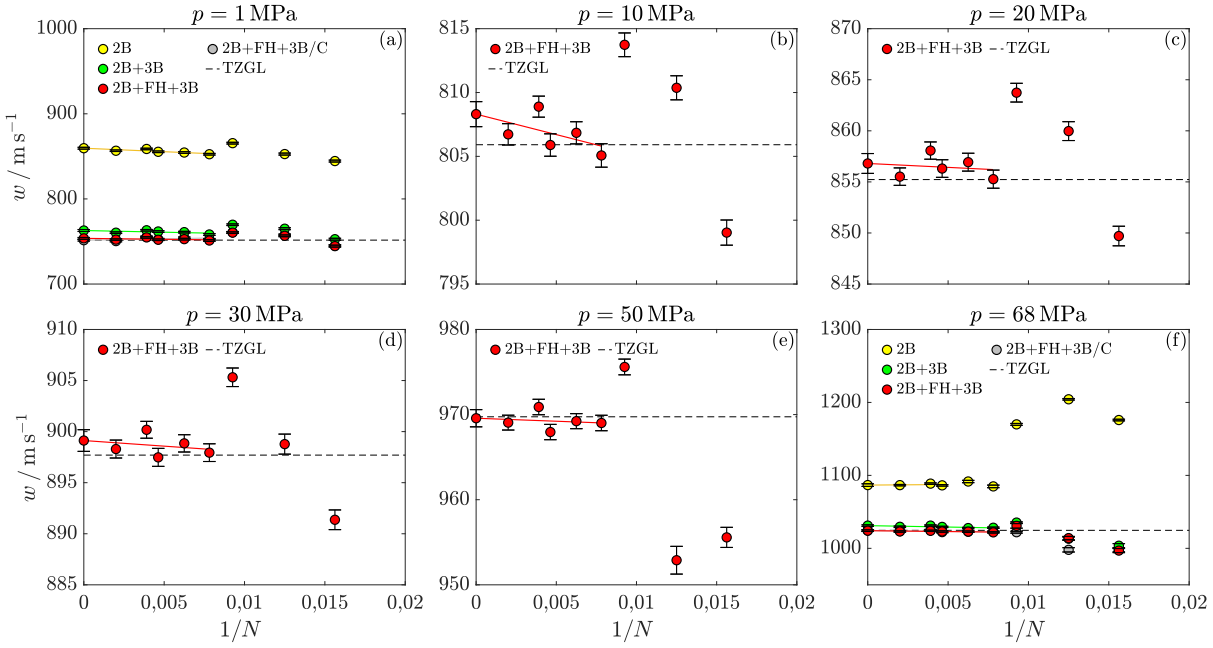


Abb. G.30: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Argon bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

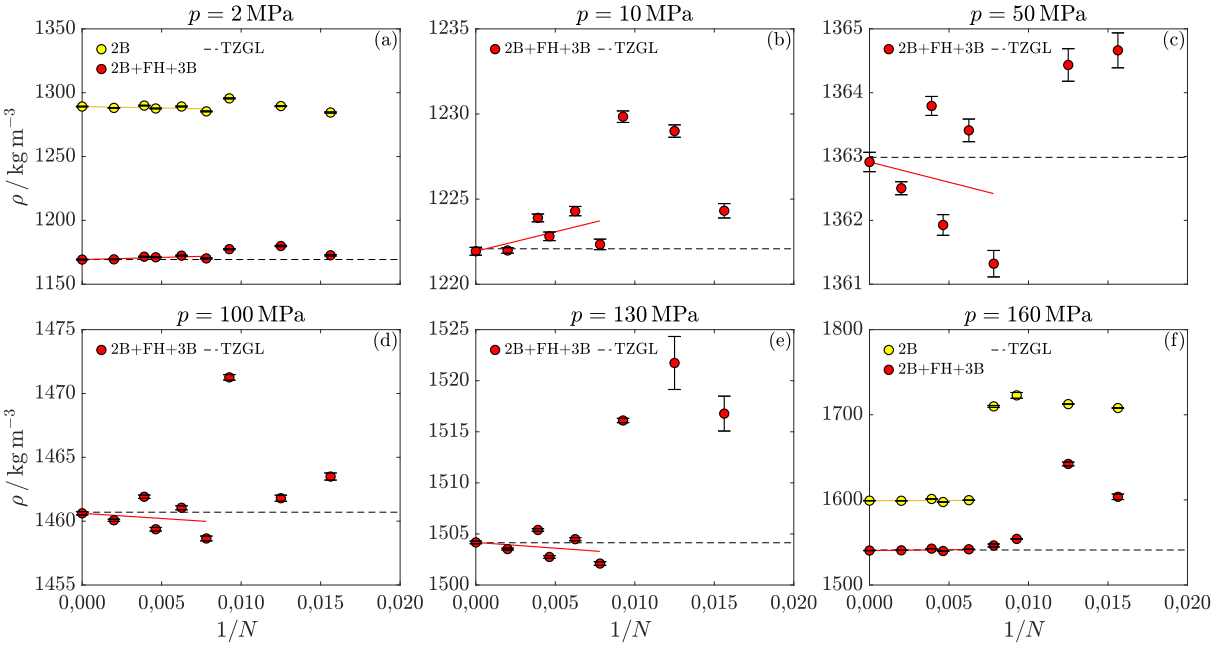


Abb. G.31: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

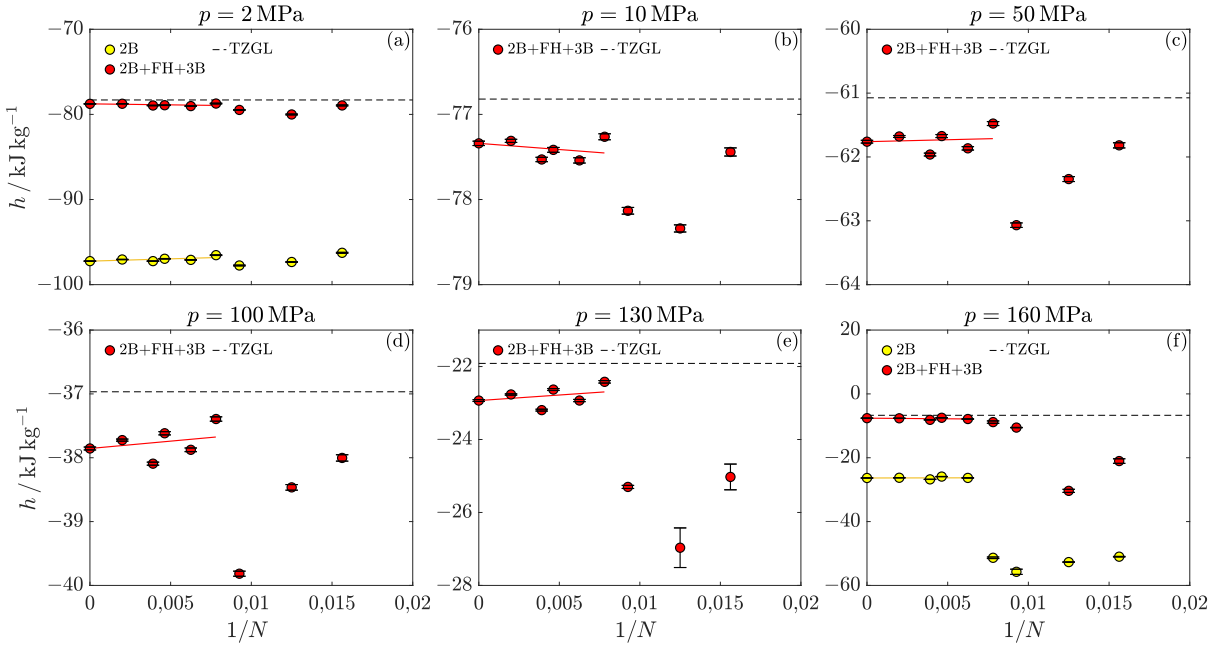


Abb. G.32: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

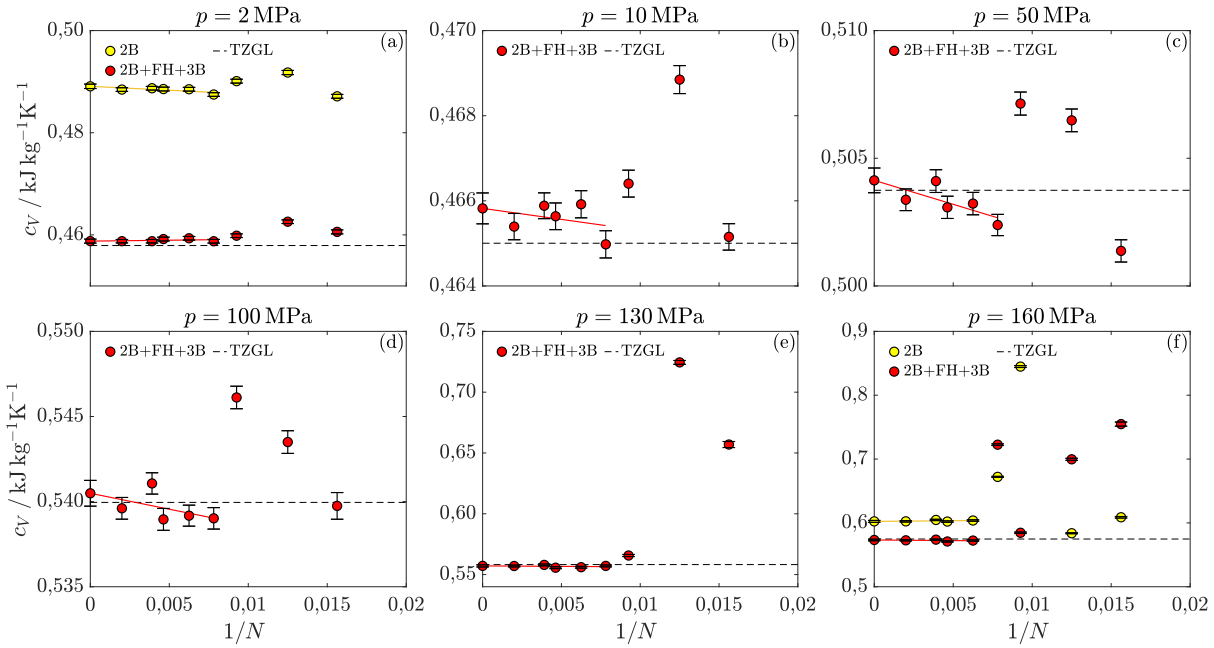


Abb. G.33: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

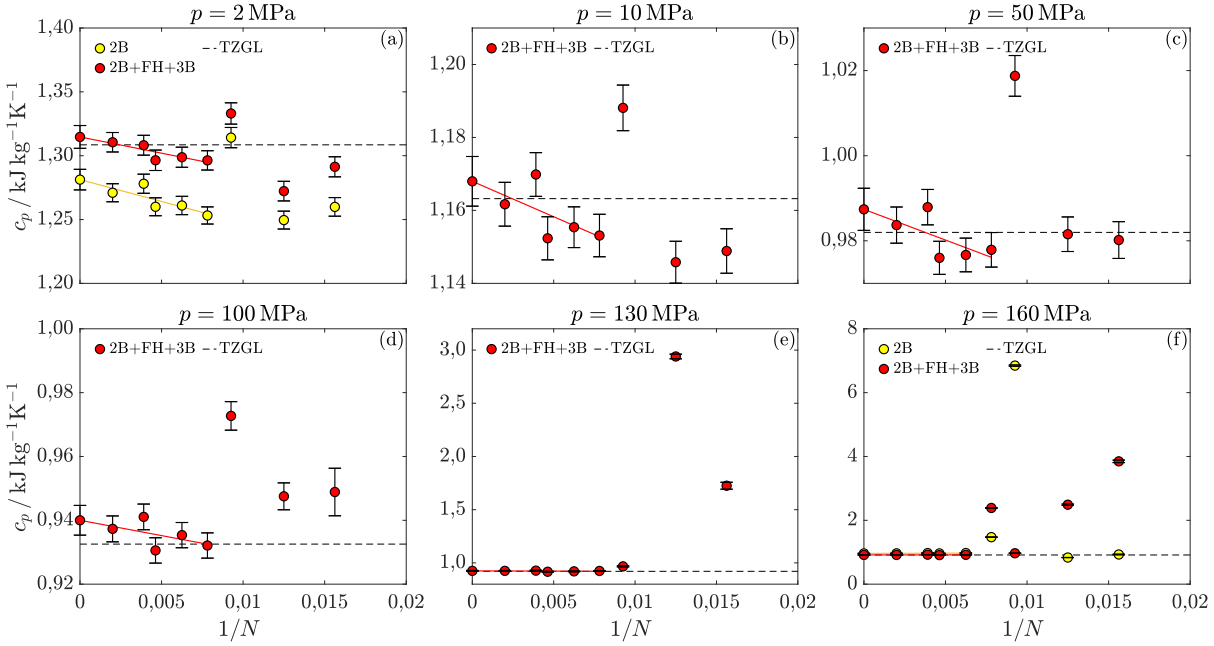


Abb. G.34: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

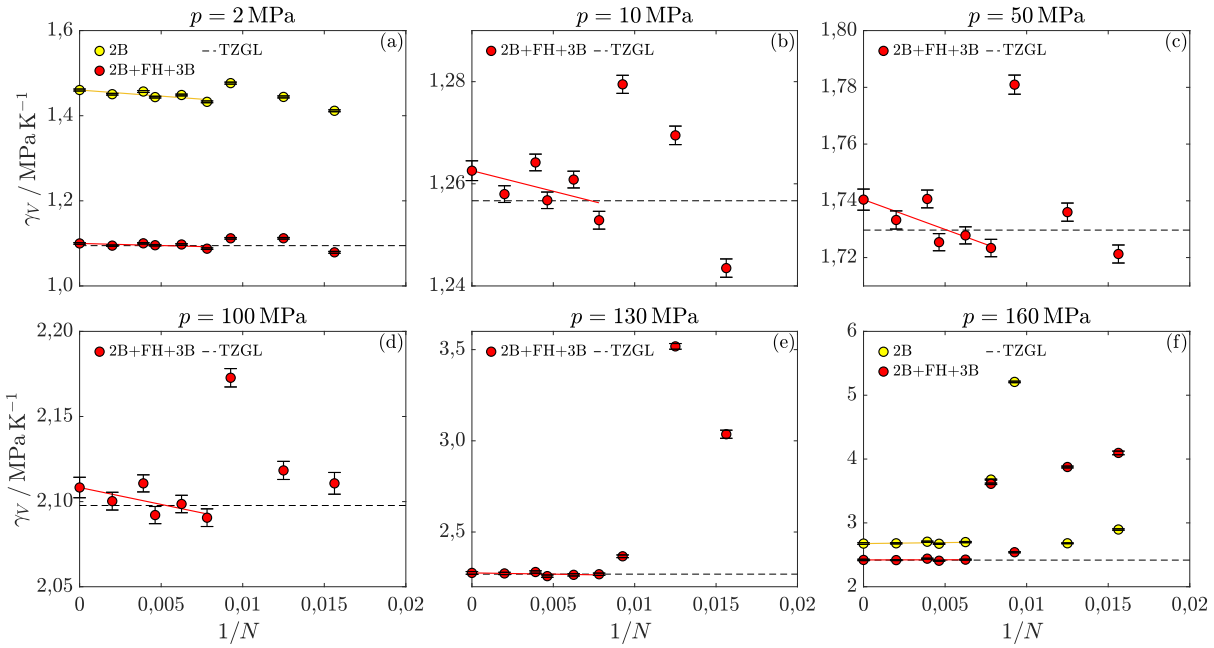


Abb. G.35: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

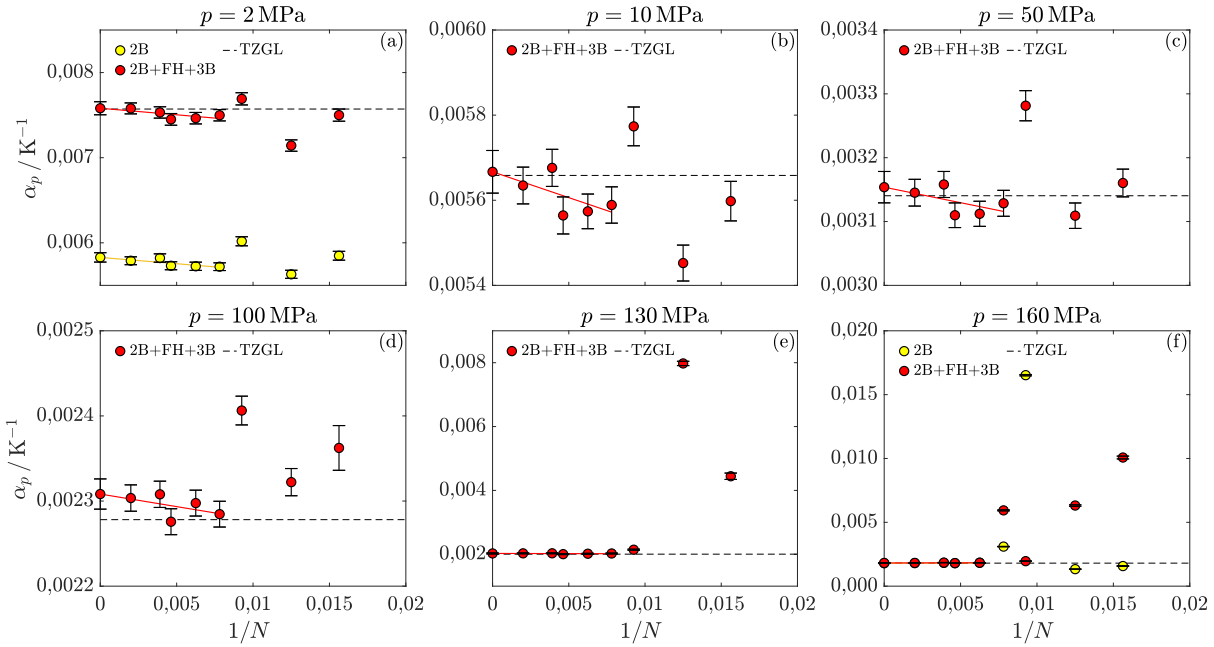


Abb. G.36: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

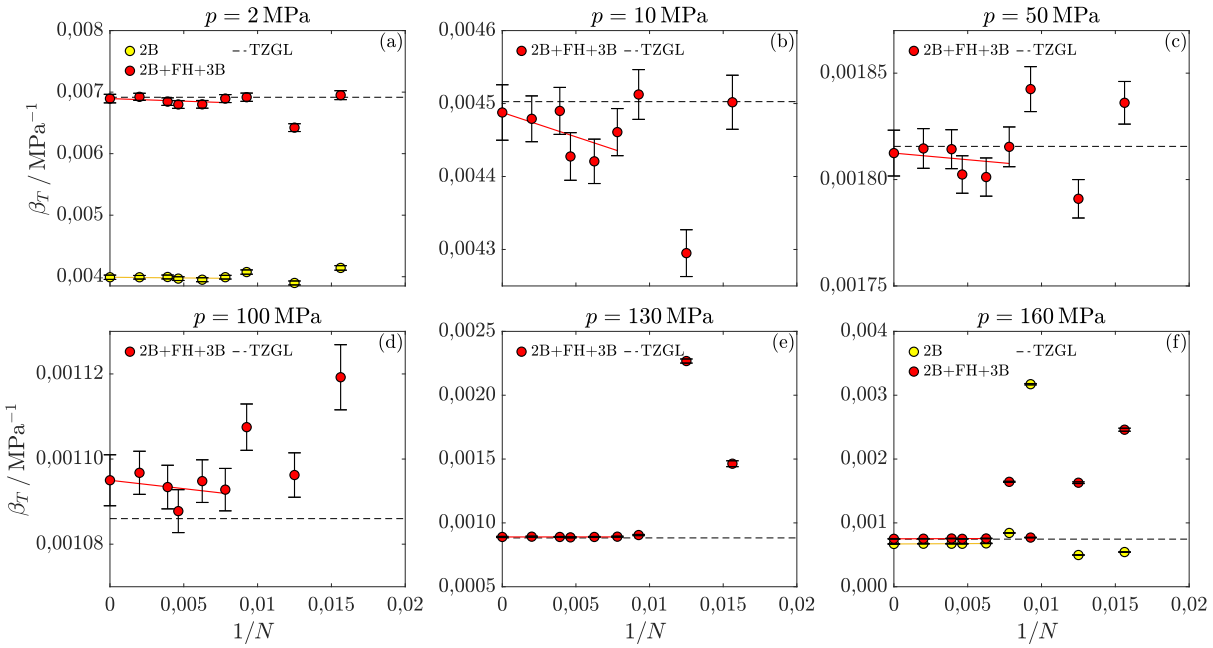


Abb. G.37: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

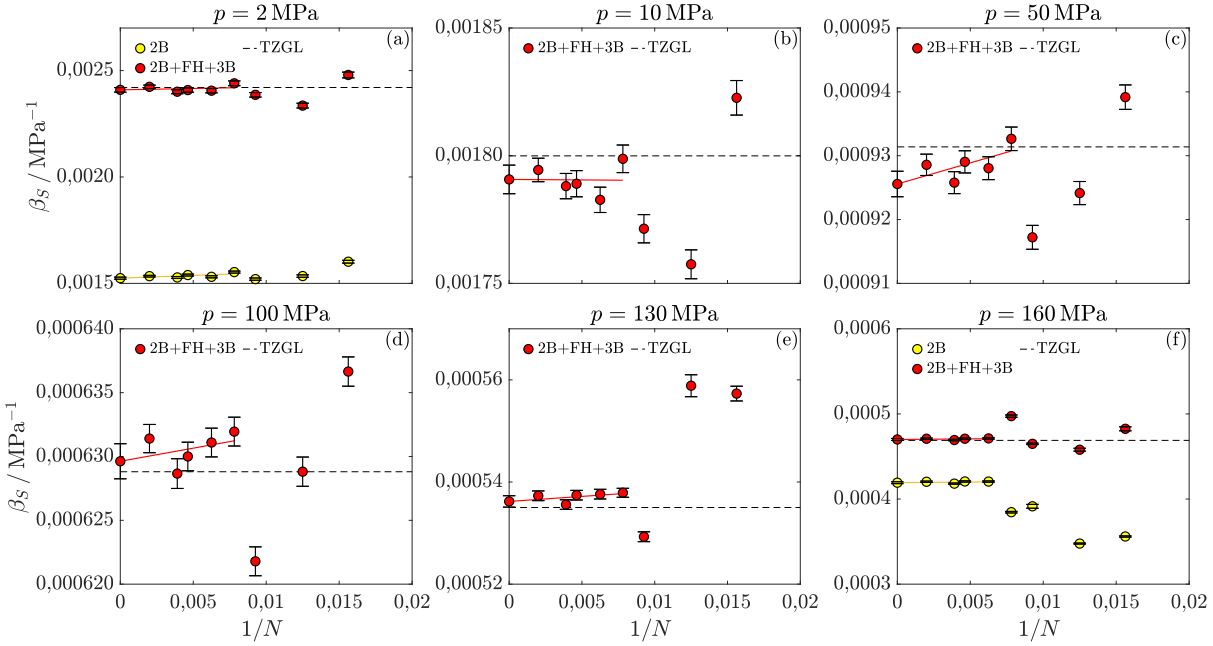


Abb. G.38: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

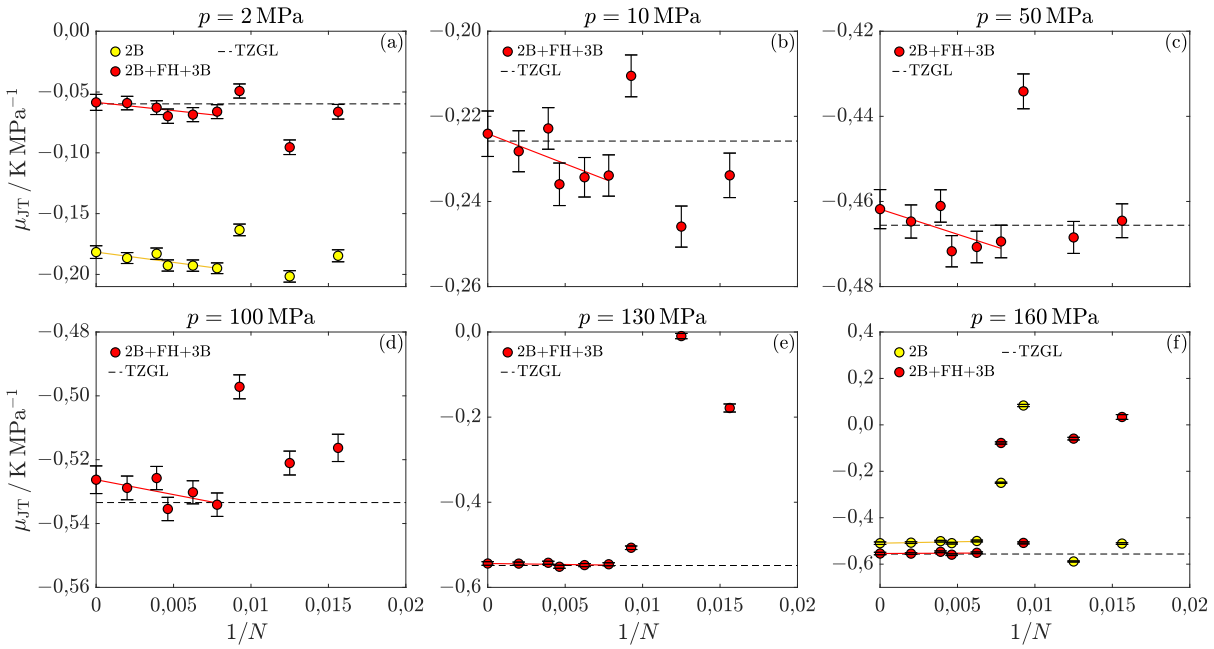


Abb. G.39: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

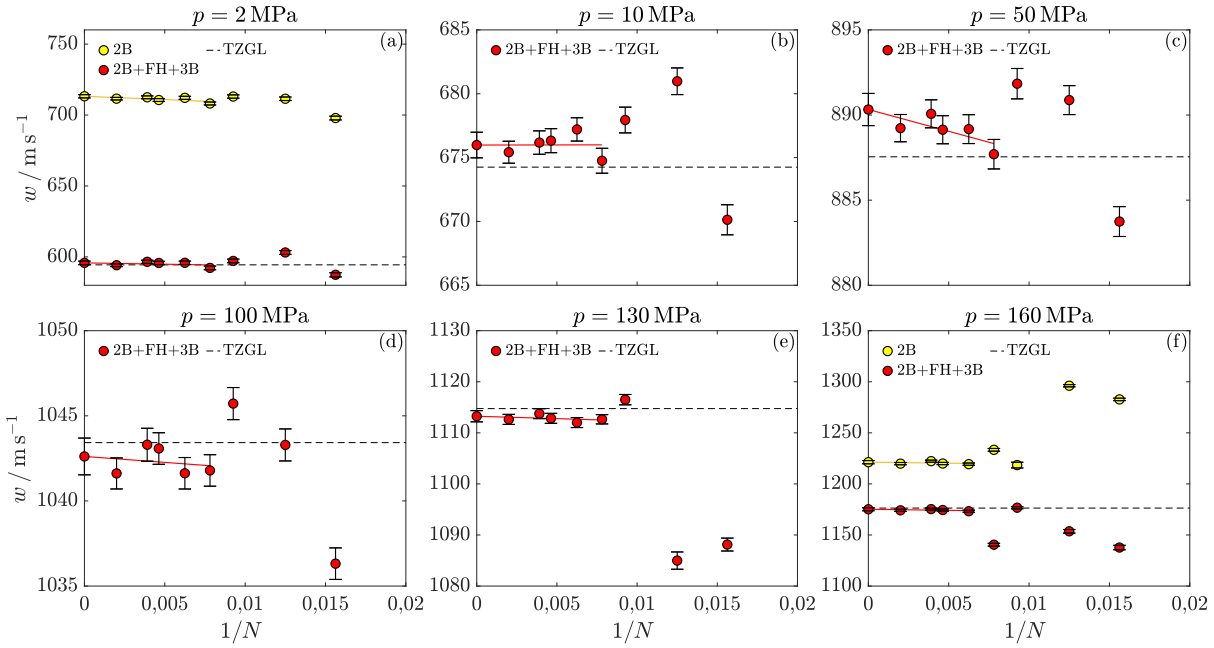


Abb. G.40: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Argon bei 120 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

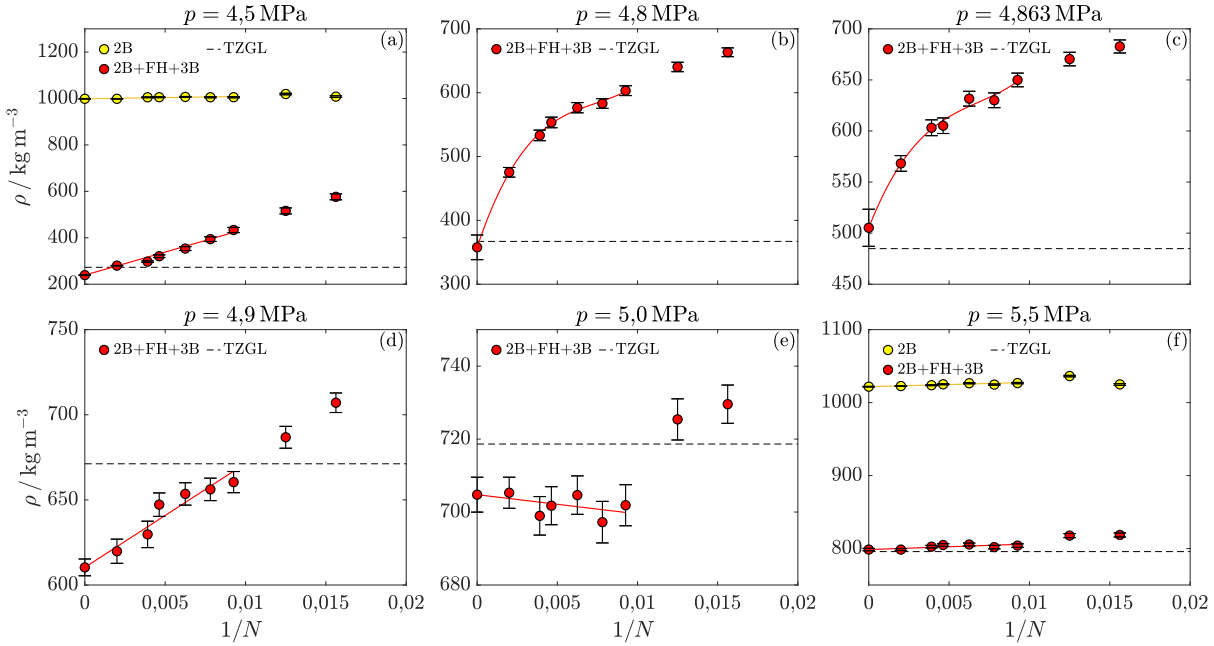


Abb. G.41: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

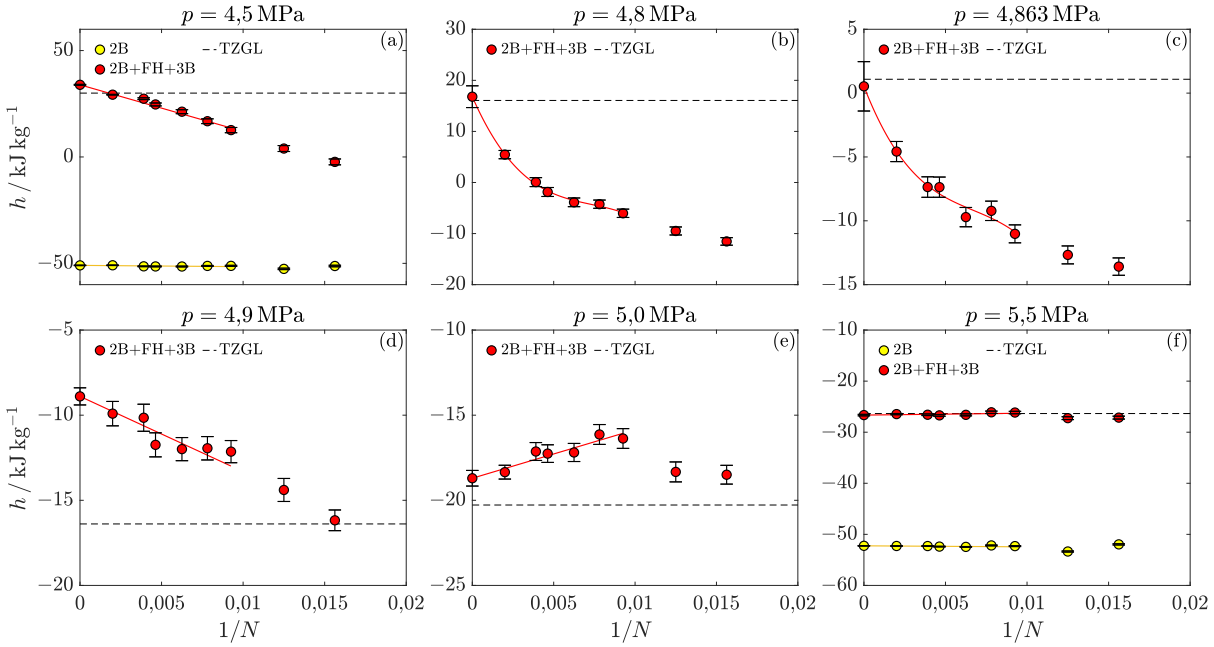


Abb. G.42: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

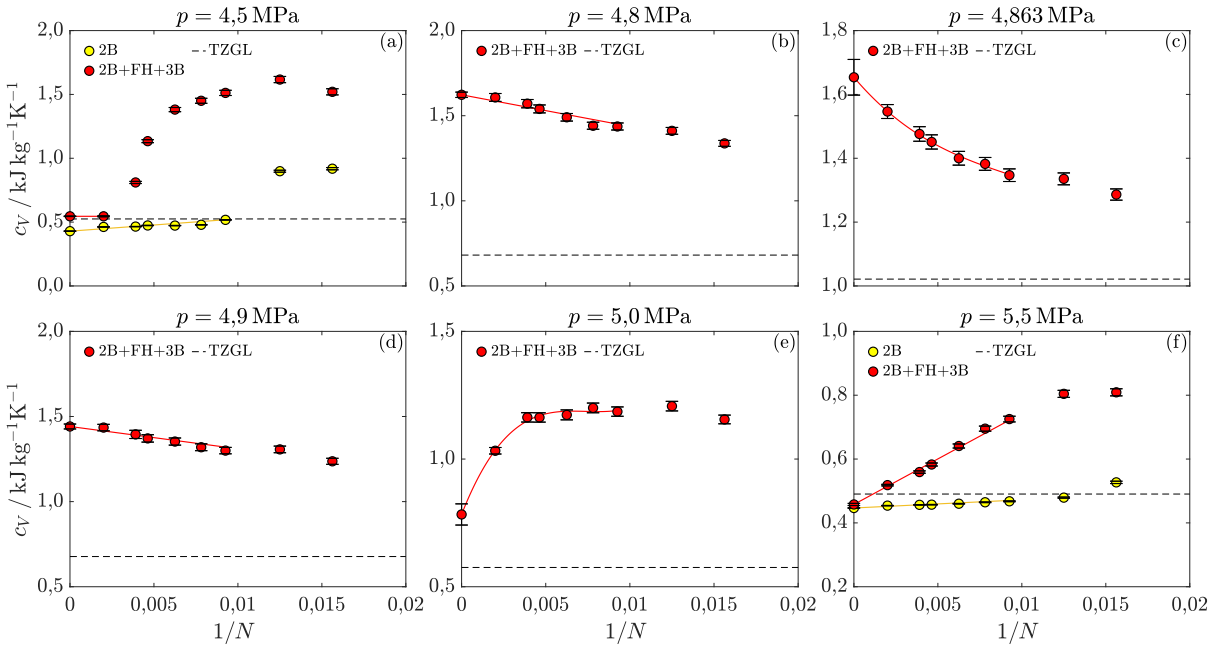


Abb. G.43: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

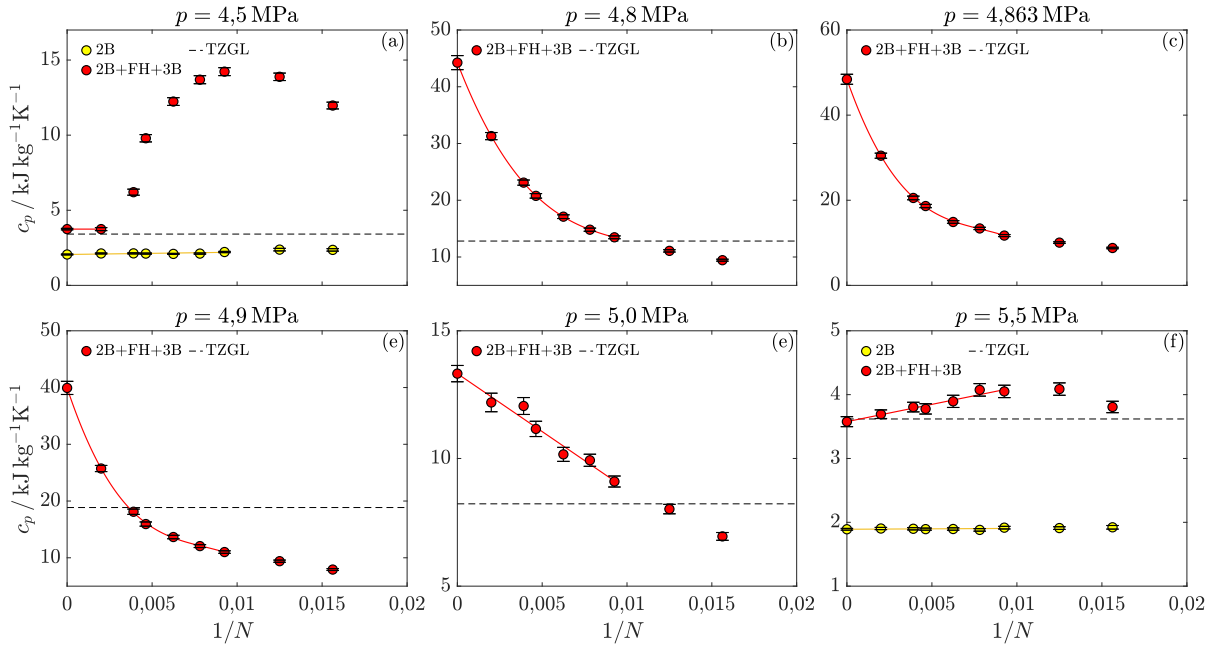


Abb. G.44: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

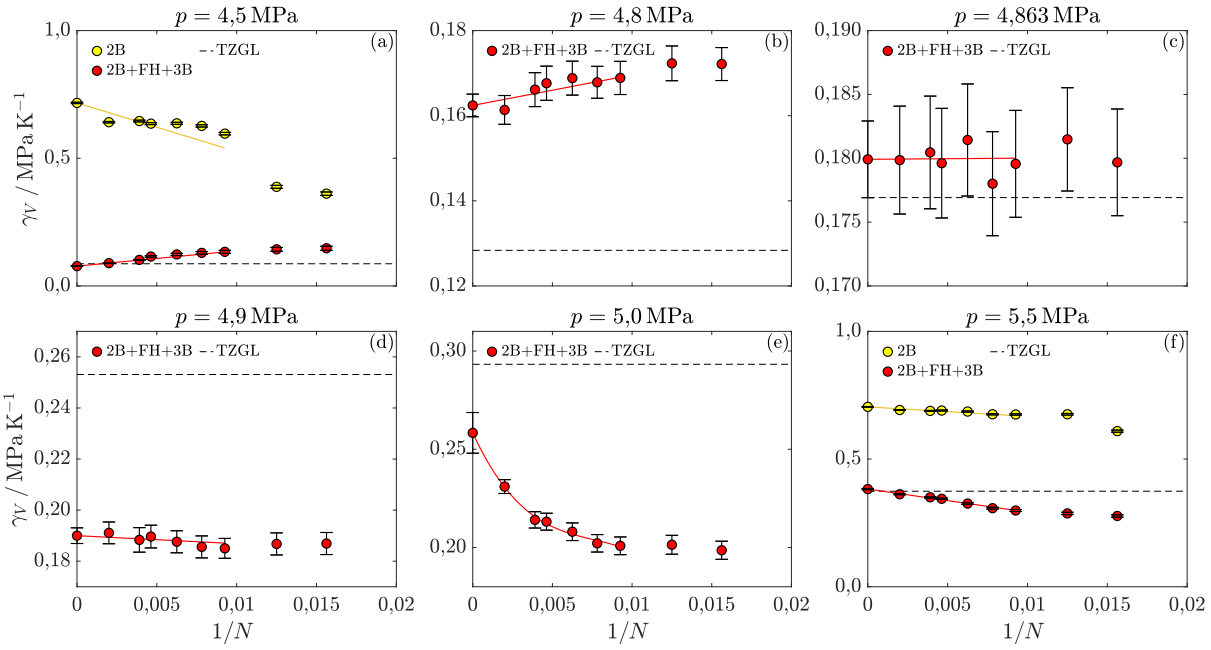


Abb. G.45: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

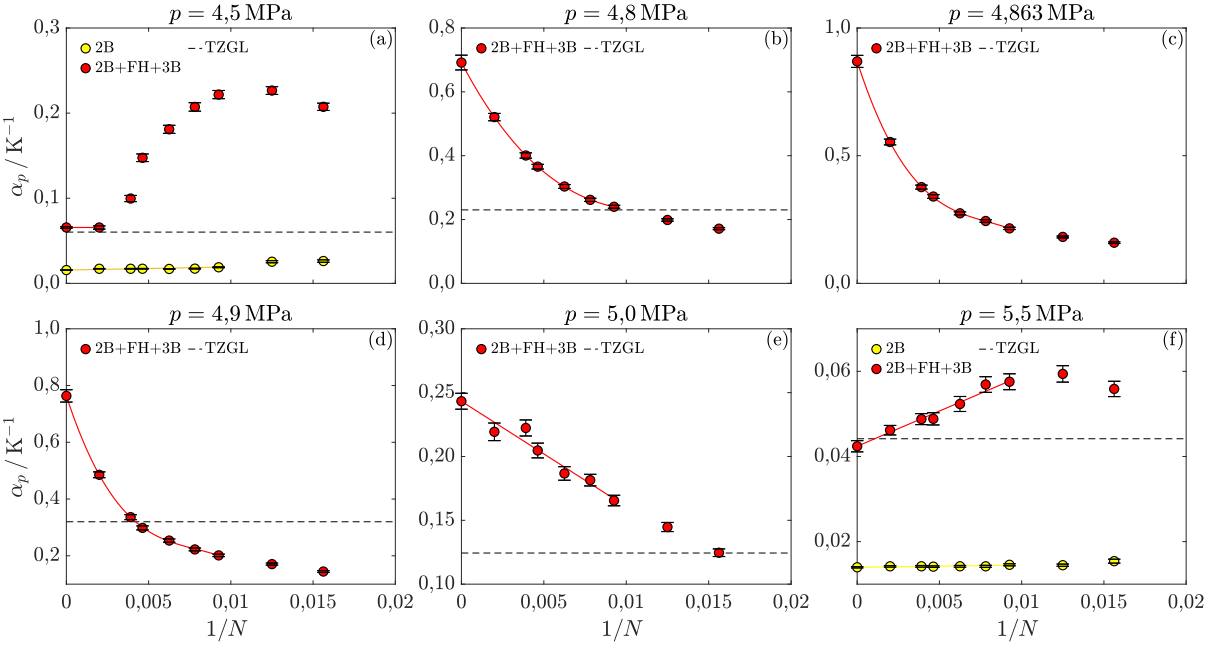


Abb. G.46: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

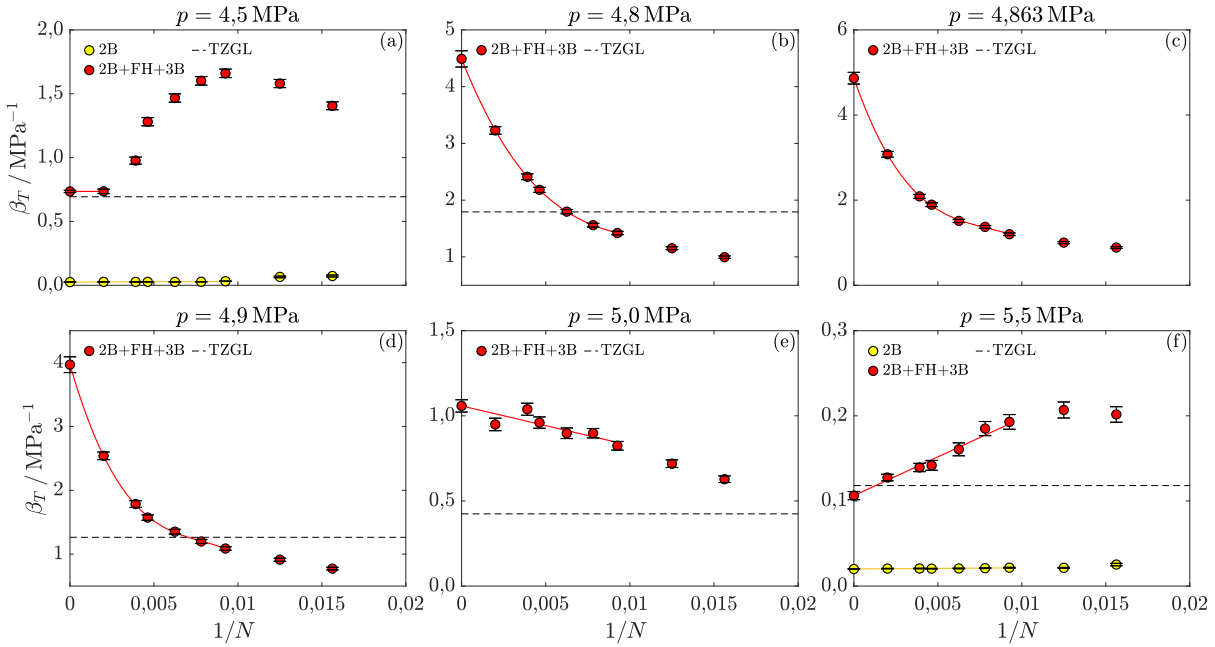


Abb. G.47: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

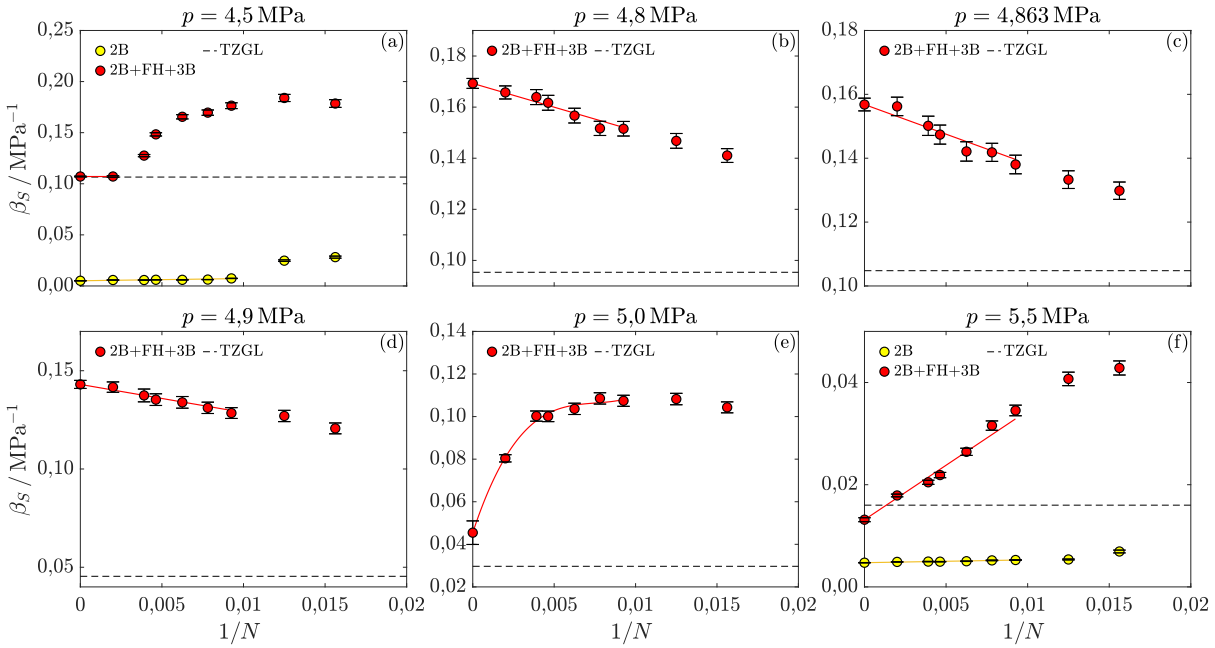


Abb. G.48: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

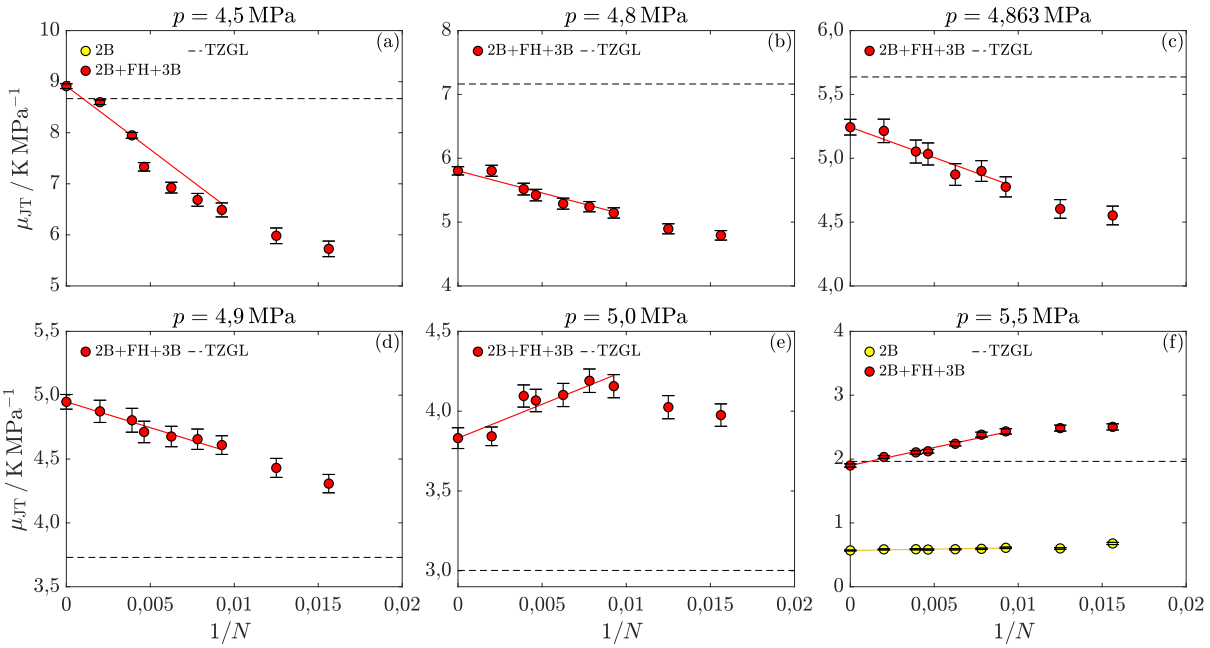


Abb. G.49: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

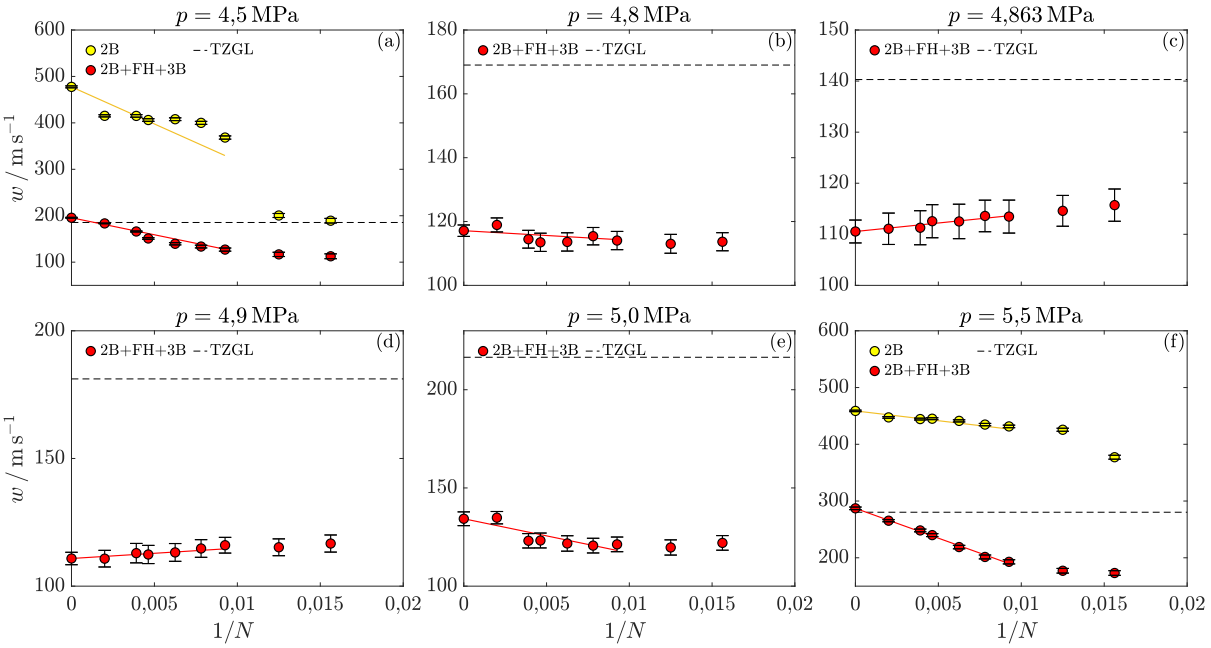


Abb. G.50: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Argon bei 150,69 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

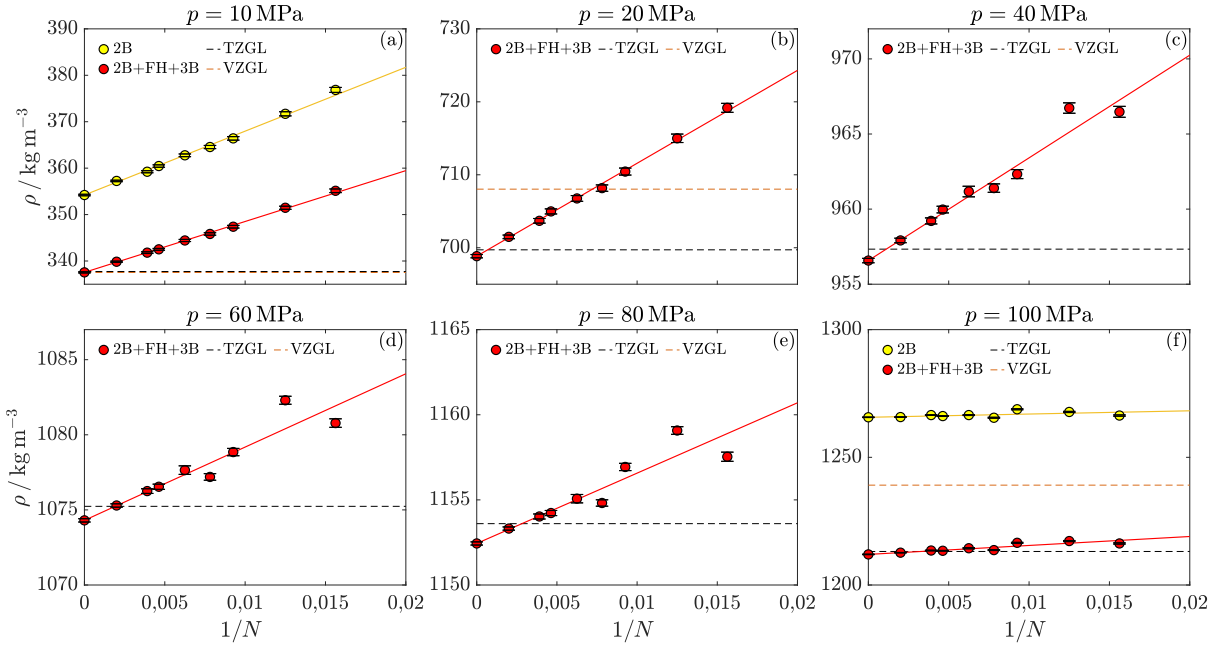


Abb. G.51: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

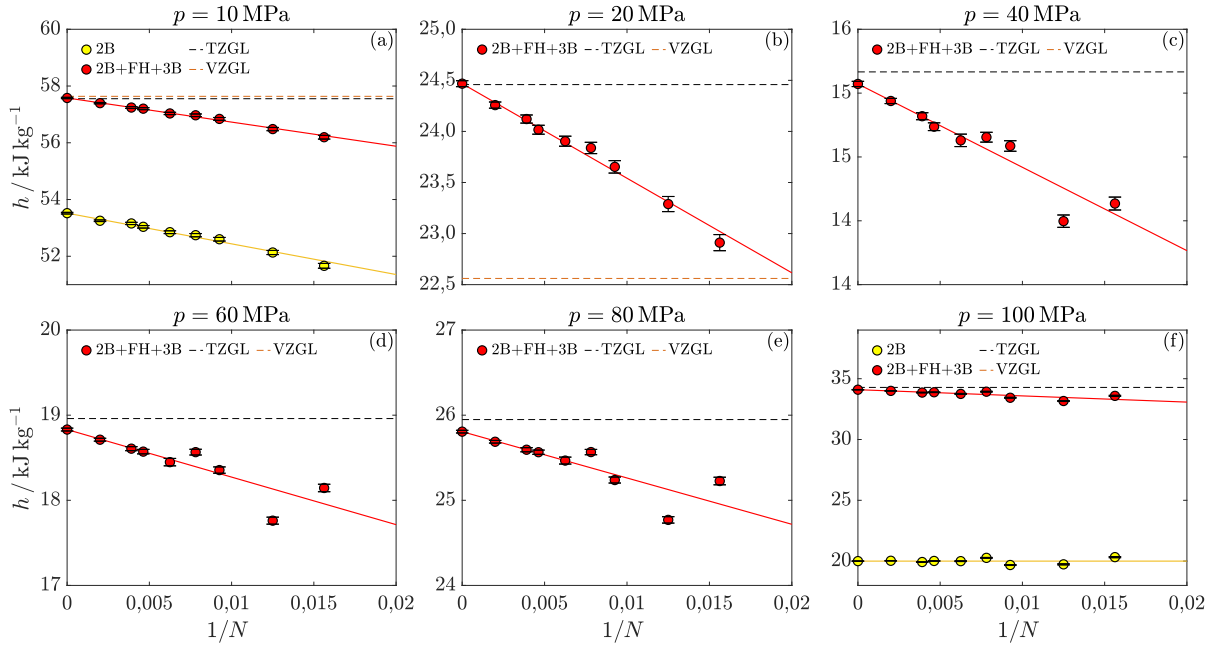


Abb. G.52: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

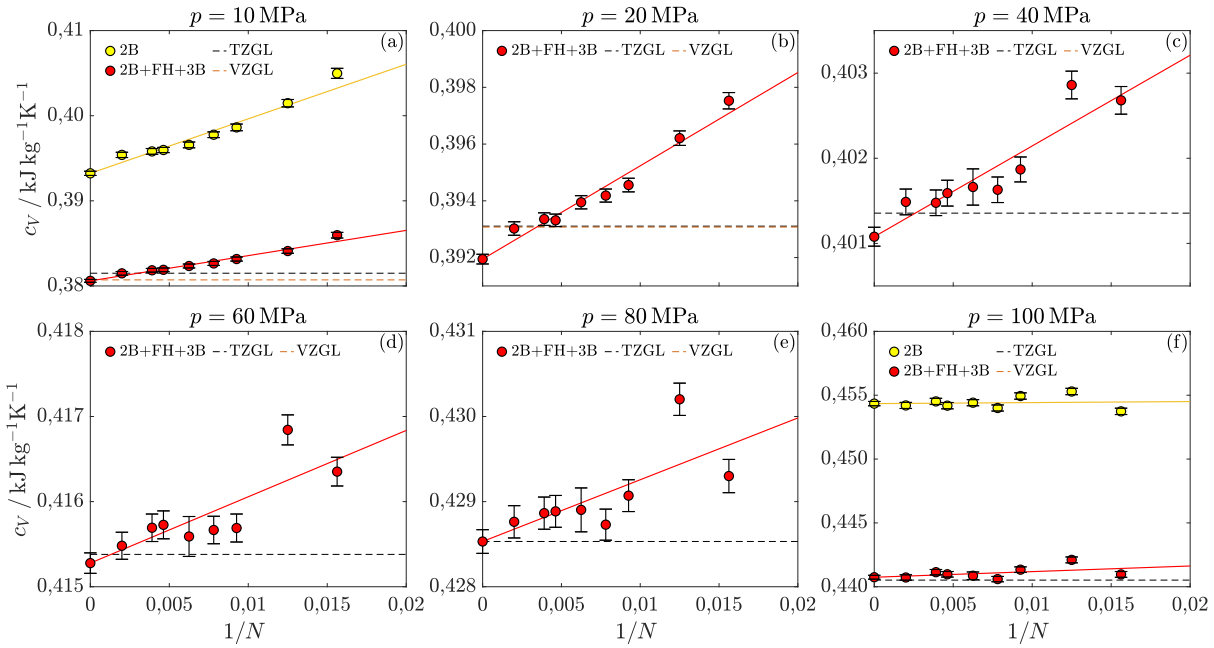


Abb. G.53: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

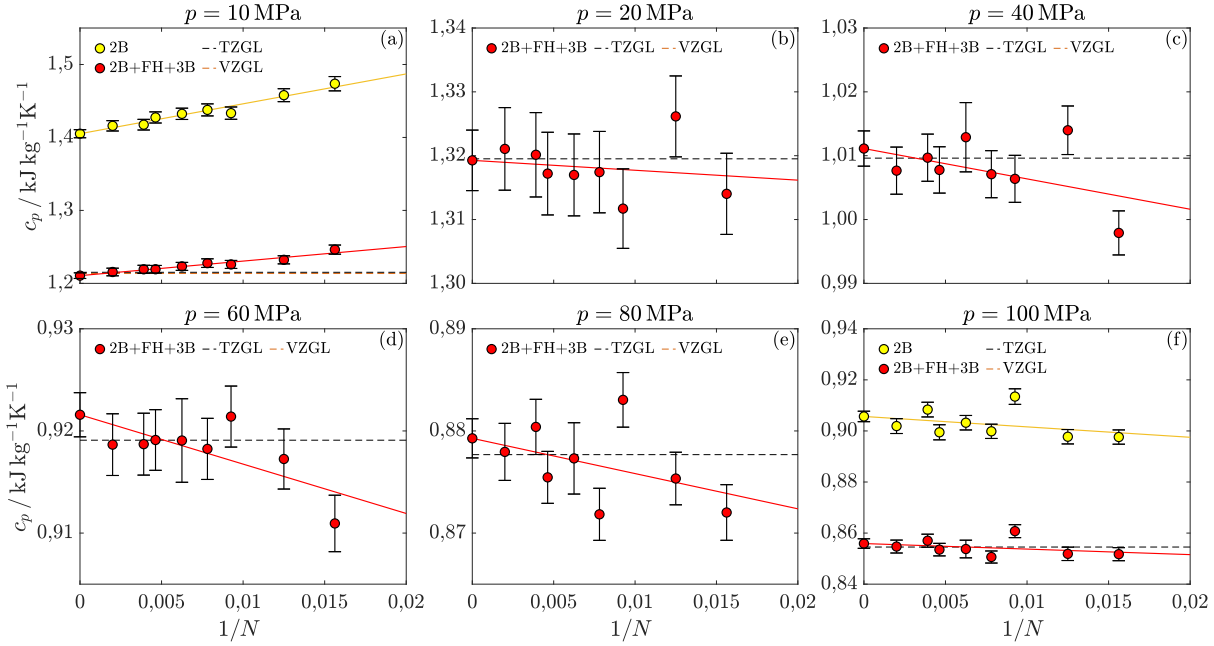


Abb. G.54: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

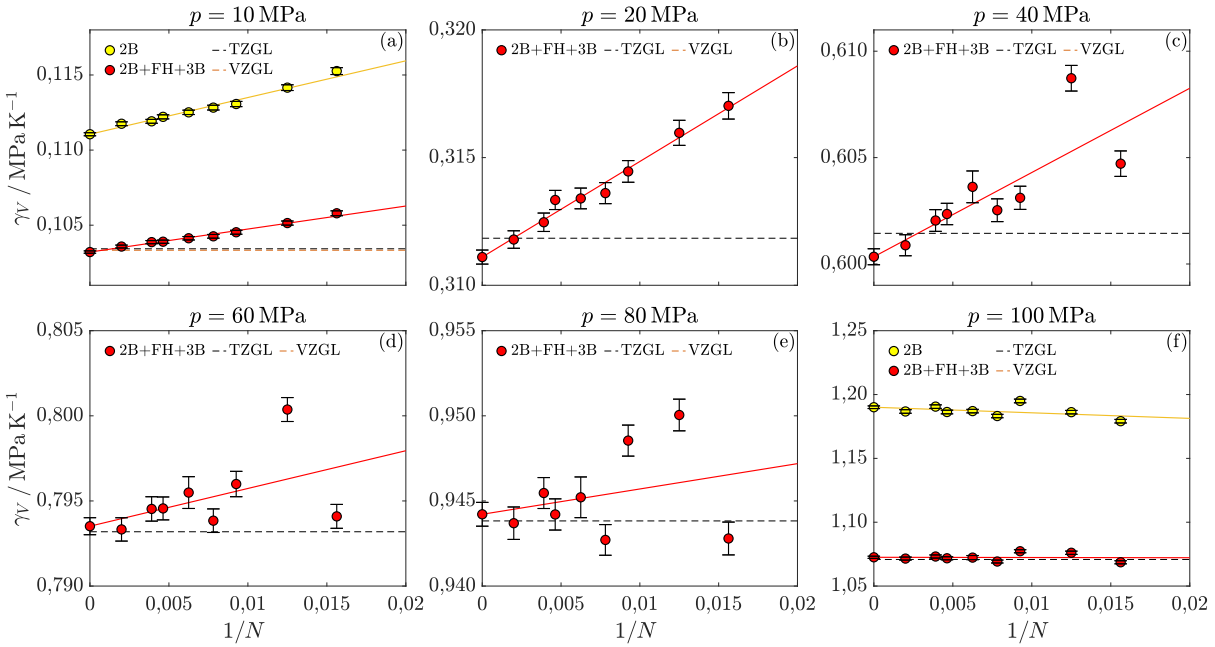


Abb. G.55: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

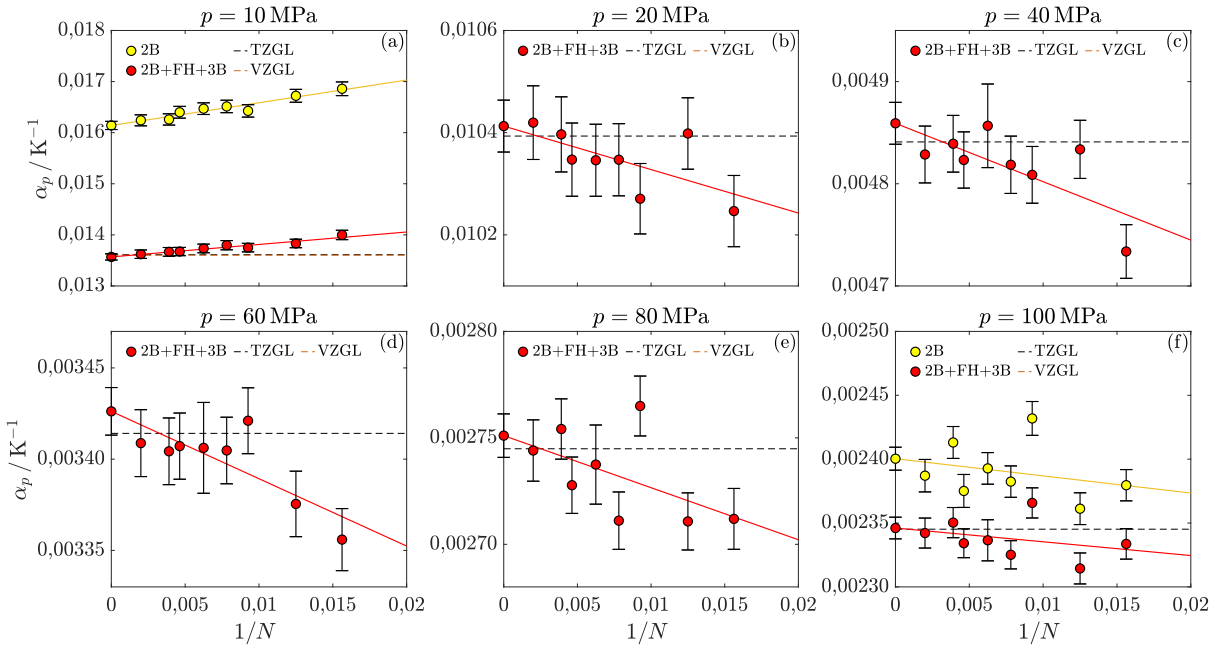


Abb. G.56: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

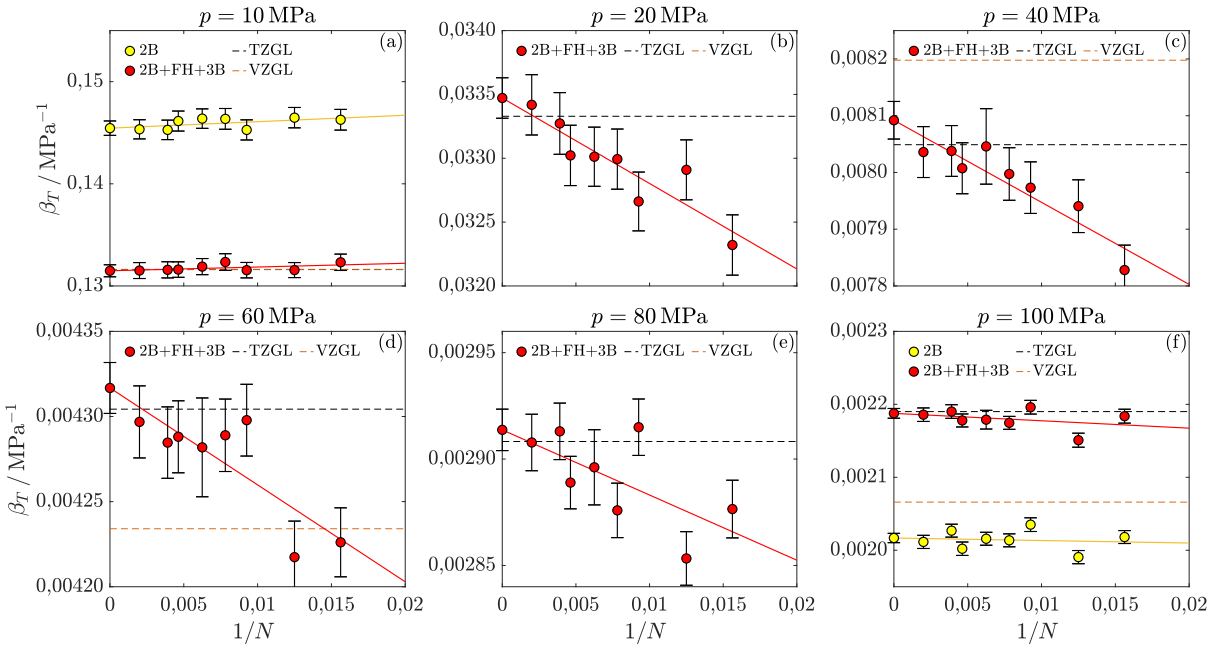


Abb. G.57: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

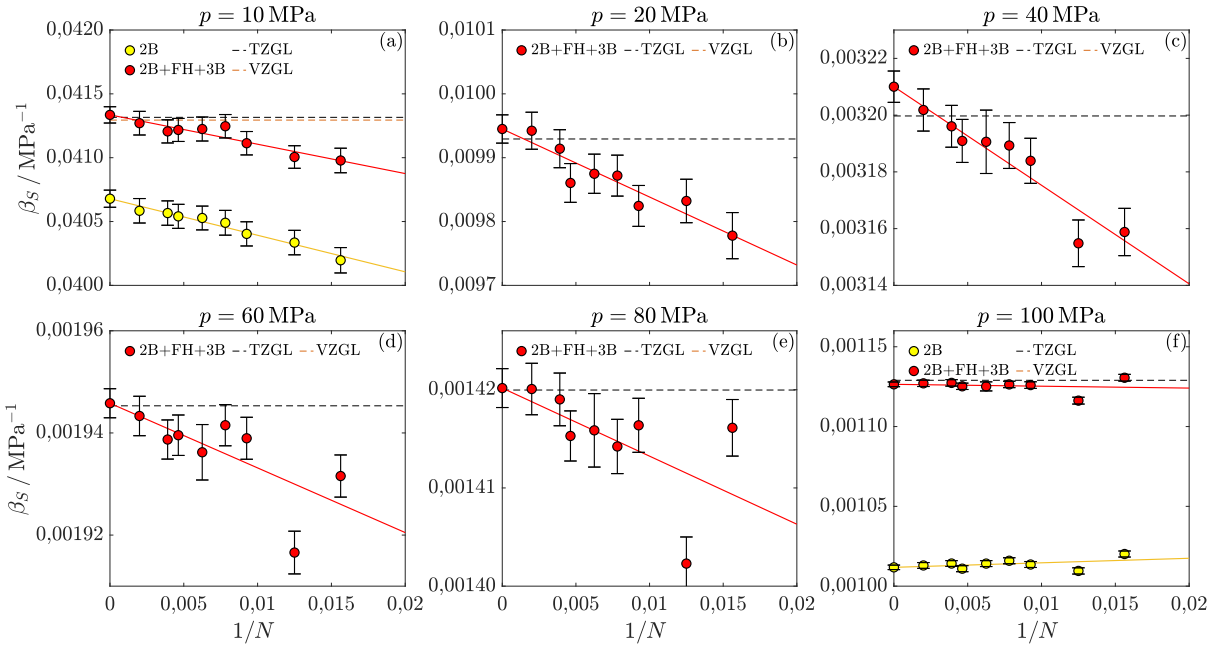


Abb. G.58: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

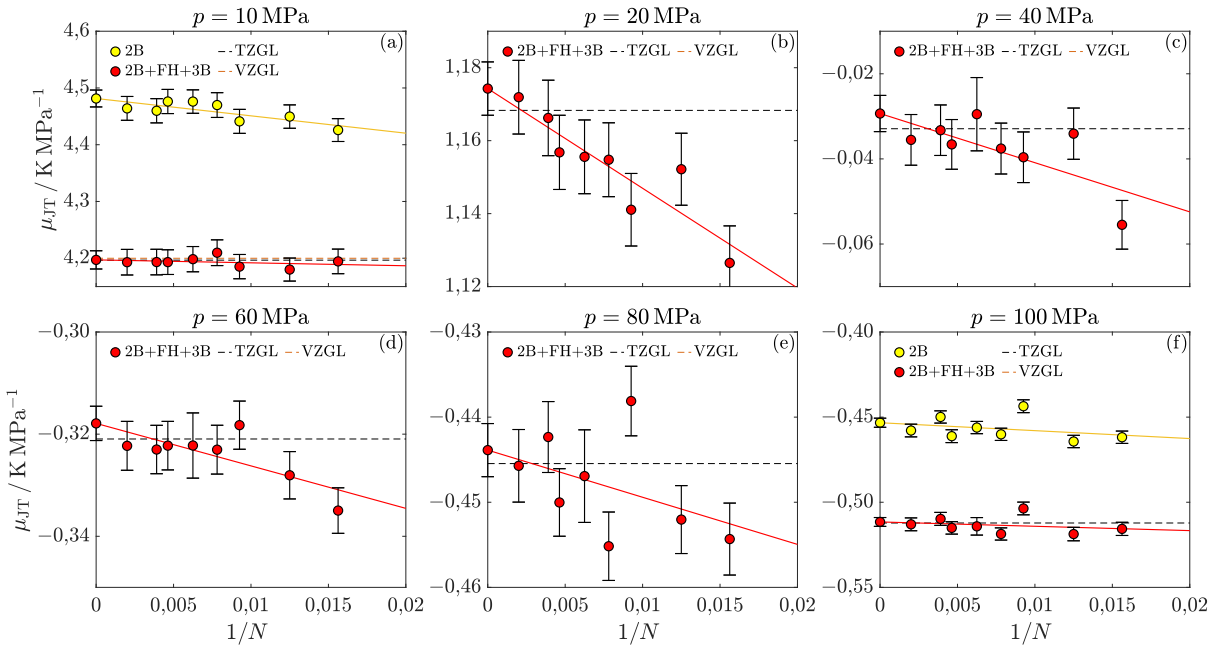


Abb. G.59: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

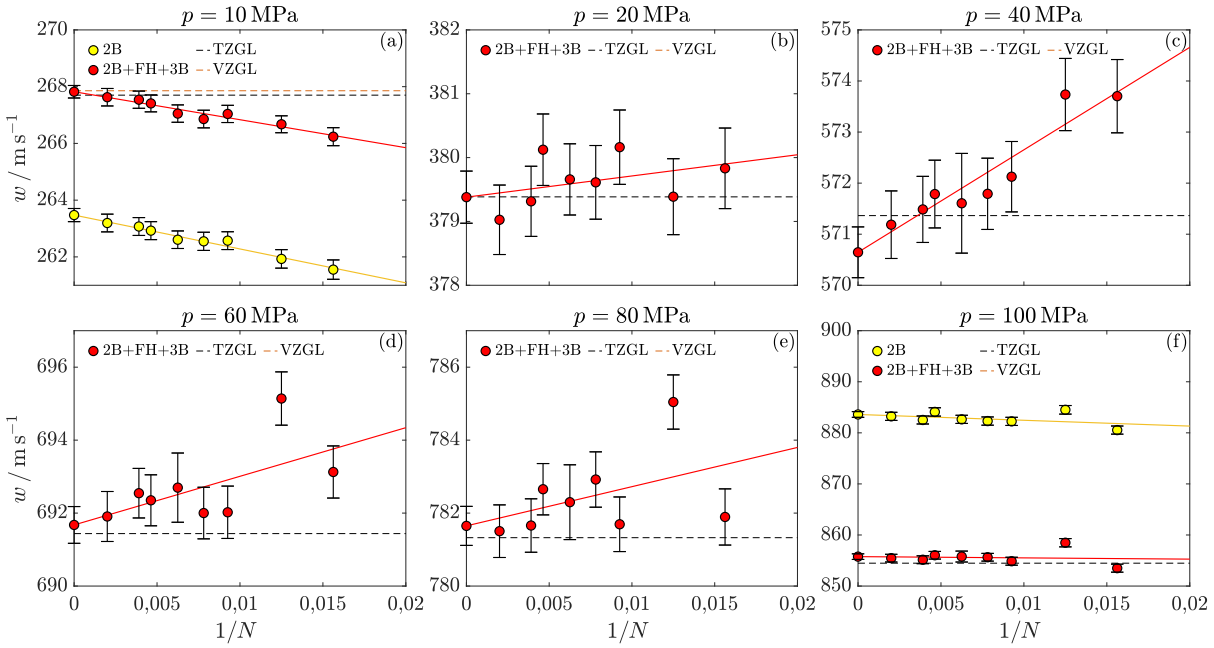


Abb. G.60: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Argon bei 200 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

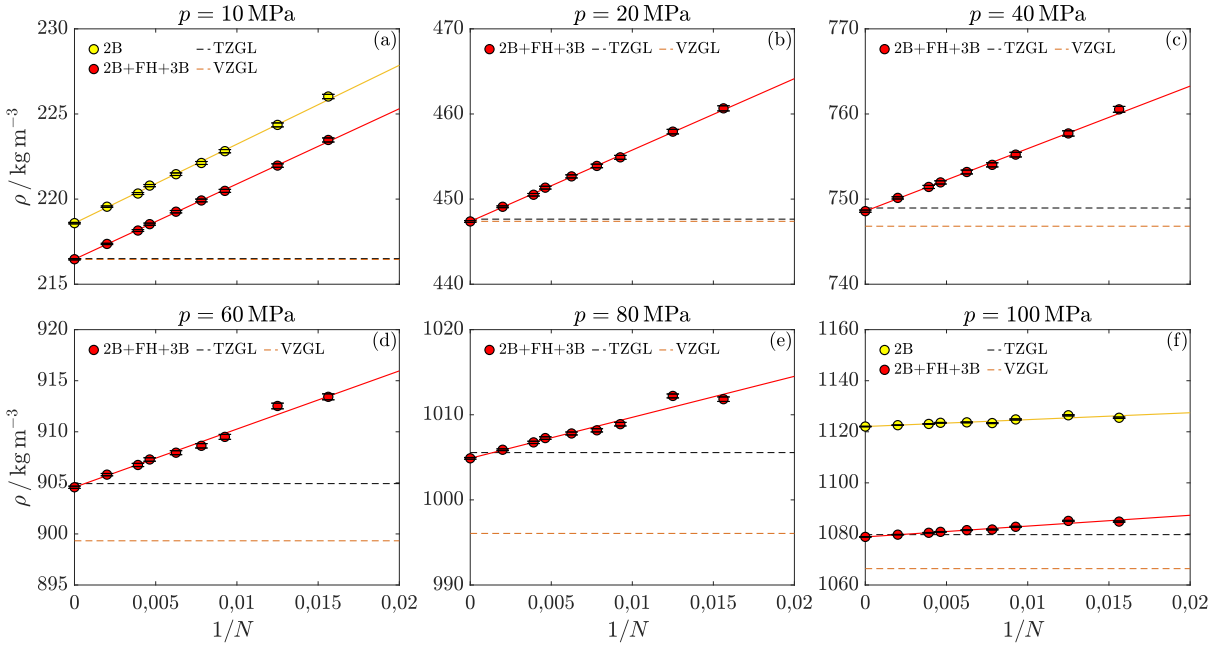


Abb. G.61: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

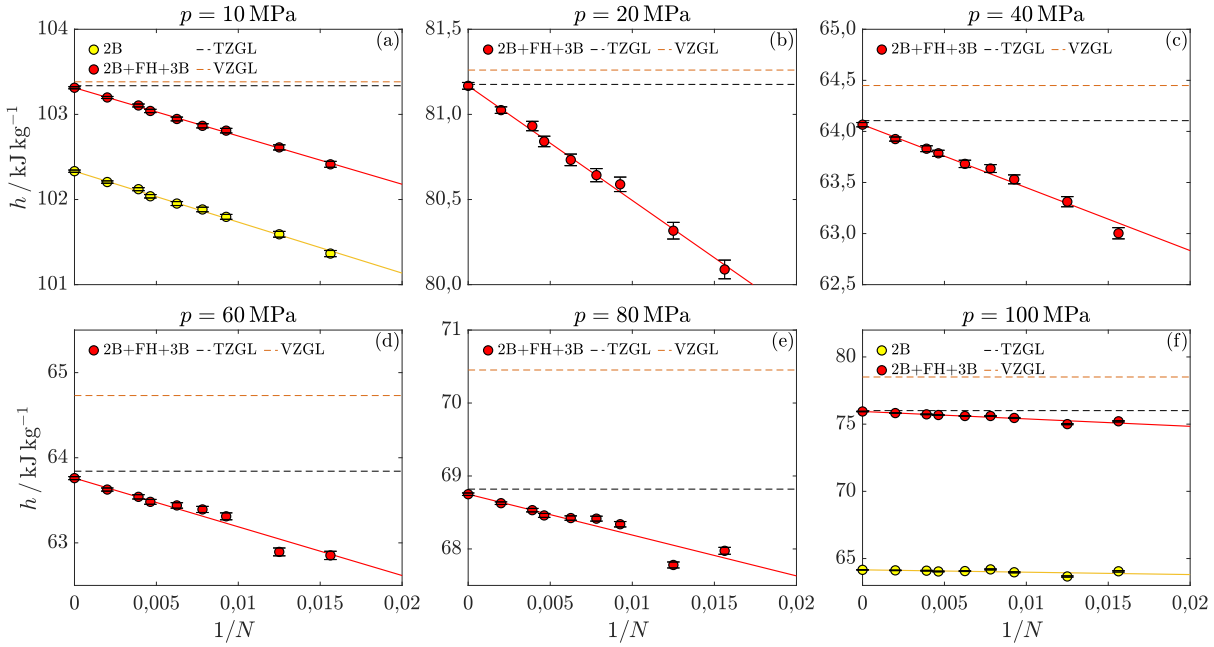


Abb. G.62: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

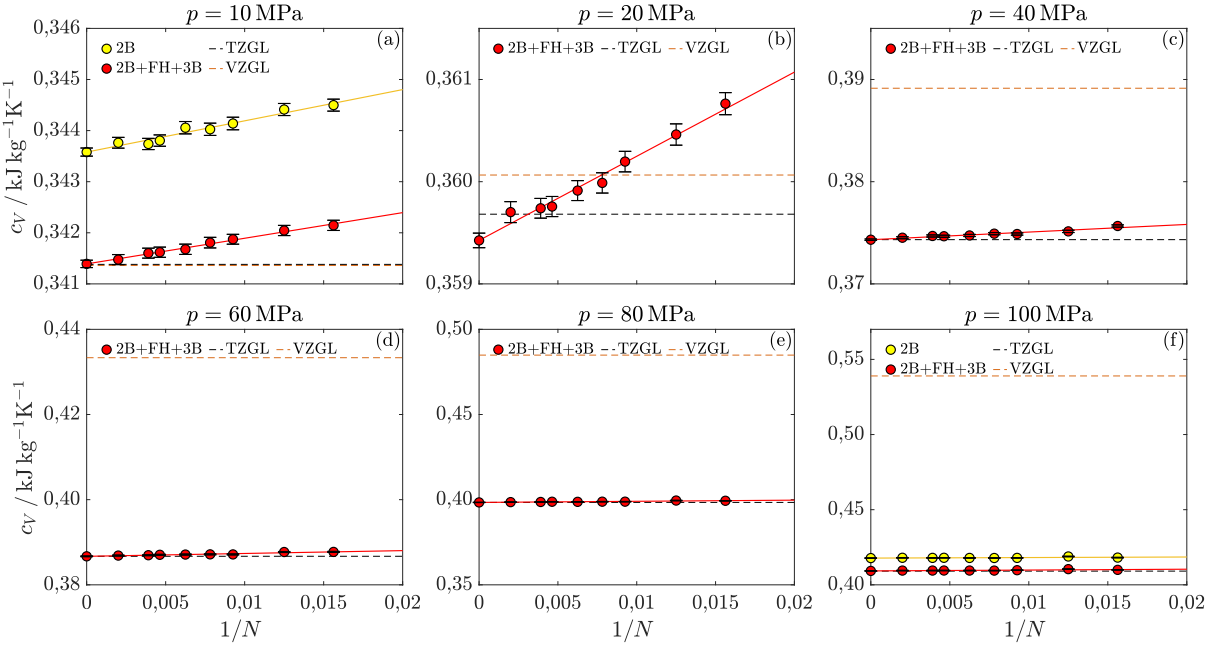


Abb. G.63: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

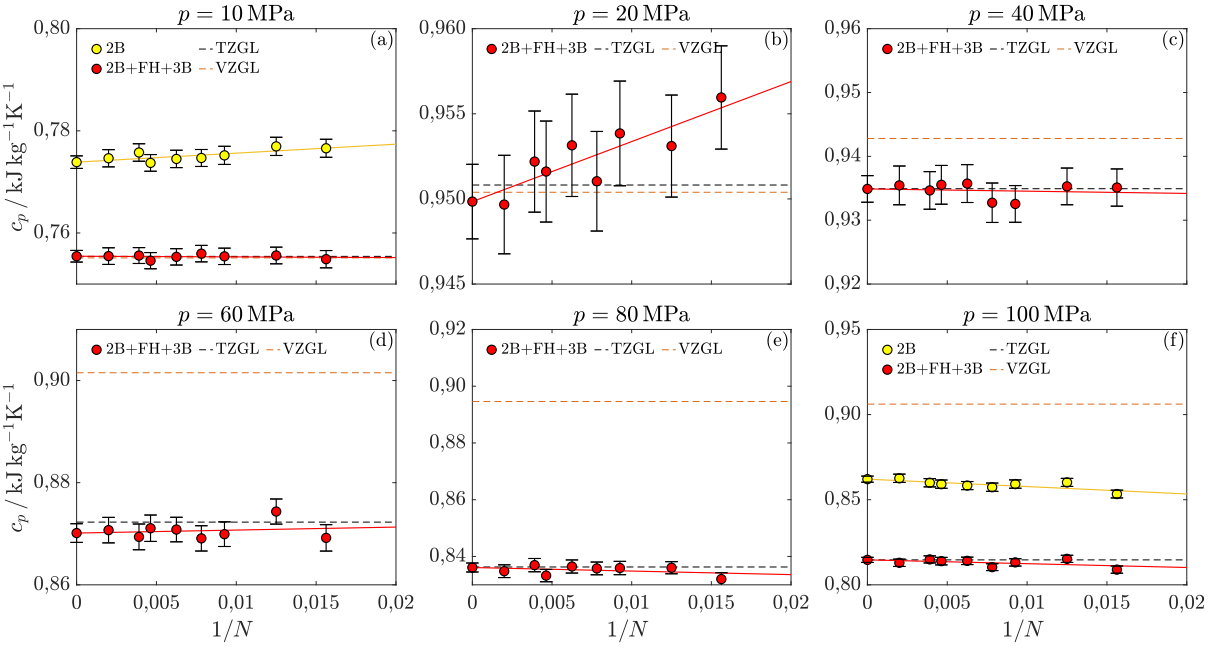


Abb. G.64: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

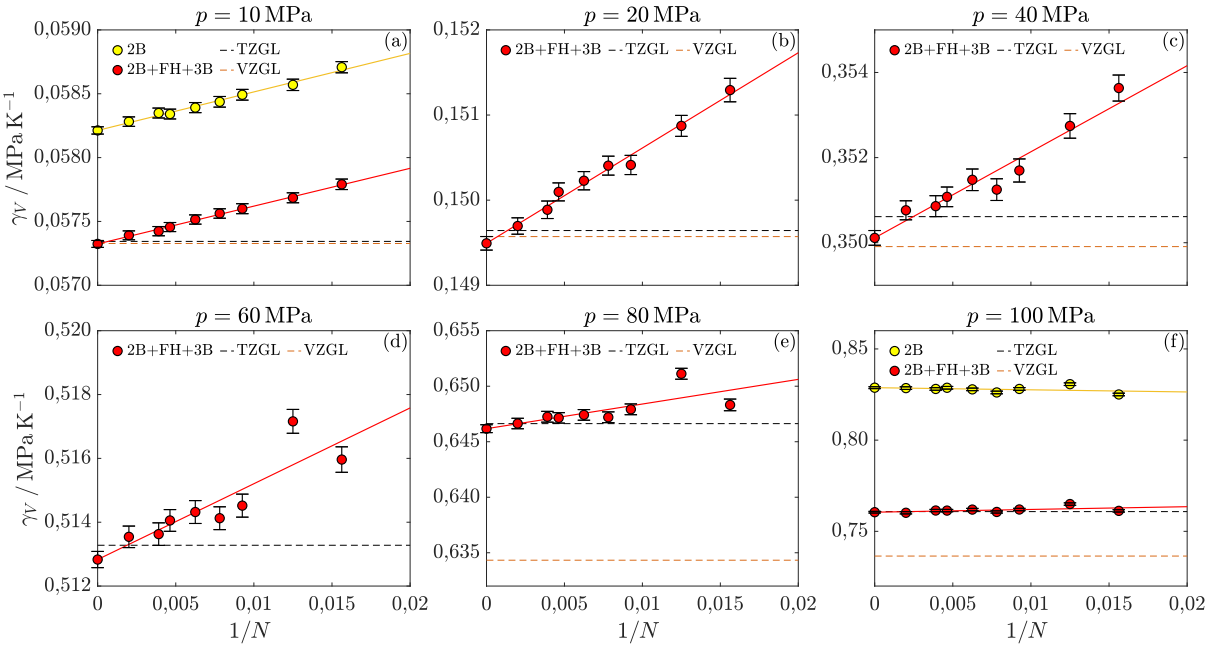


Abb. G.65: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

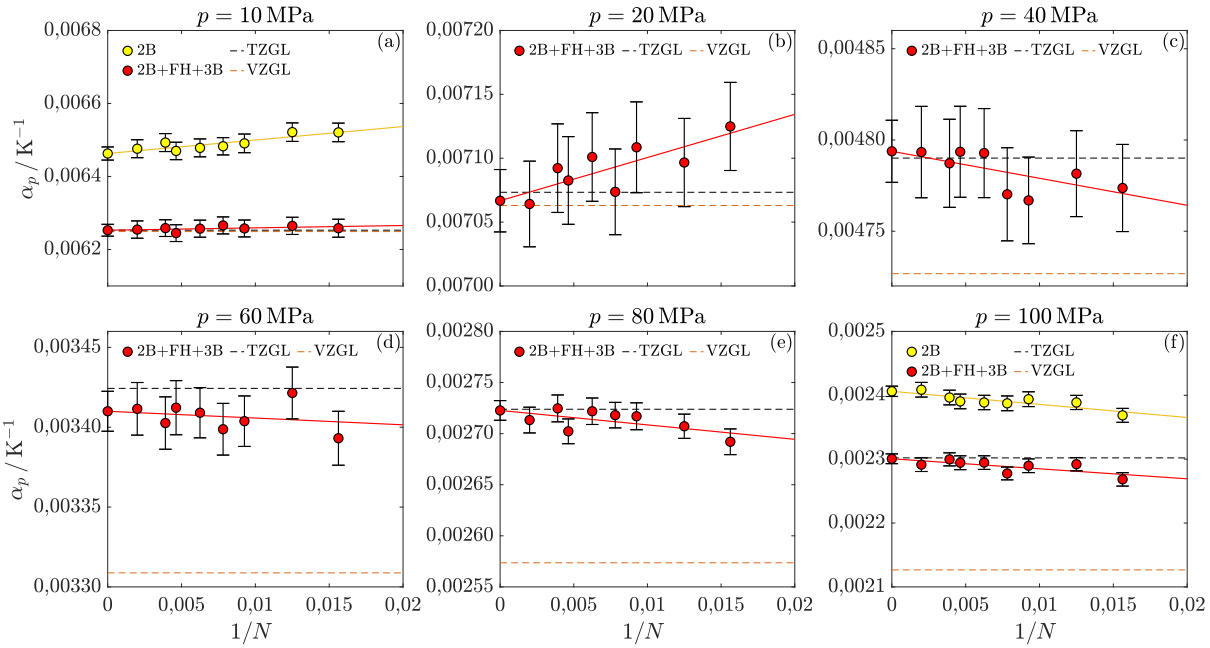


Abb. G.66: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

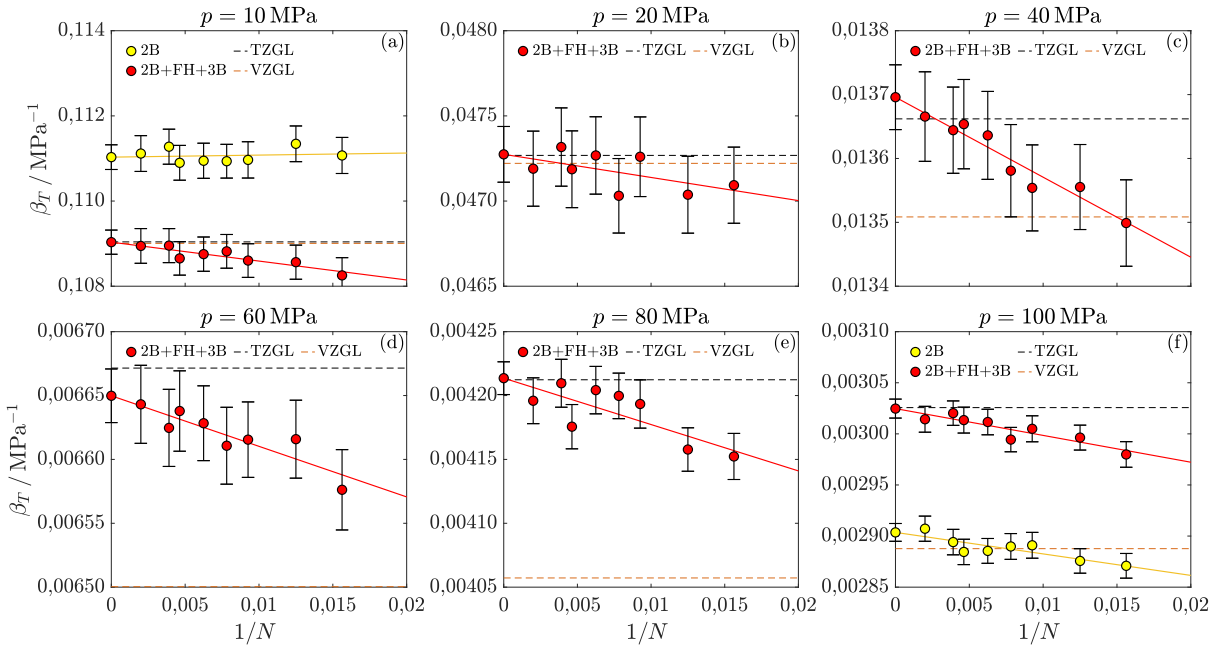


Abb. G.67: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

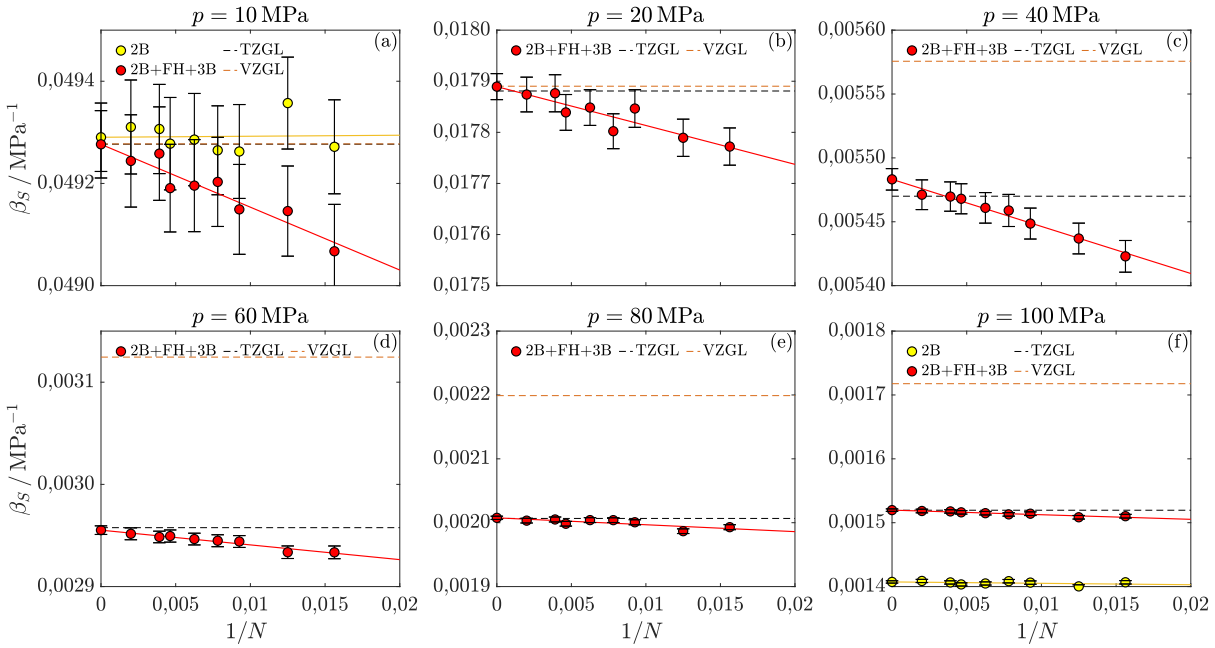


Abb. G.68: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

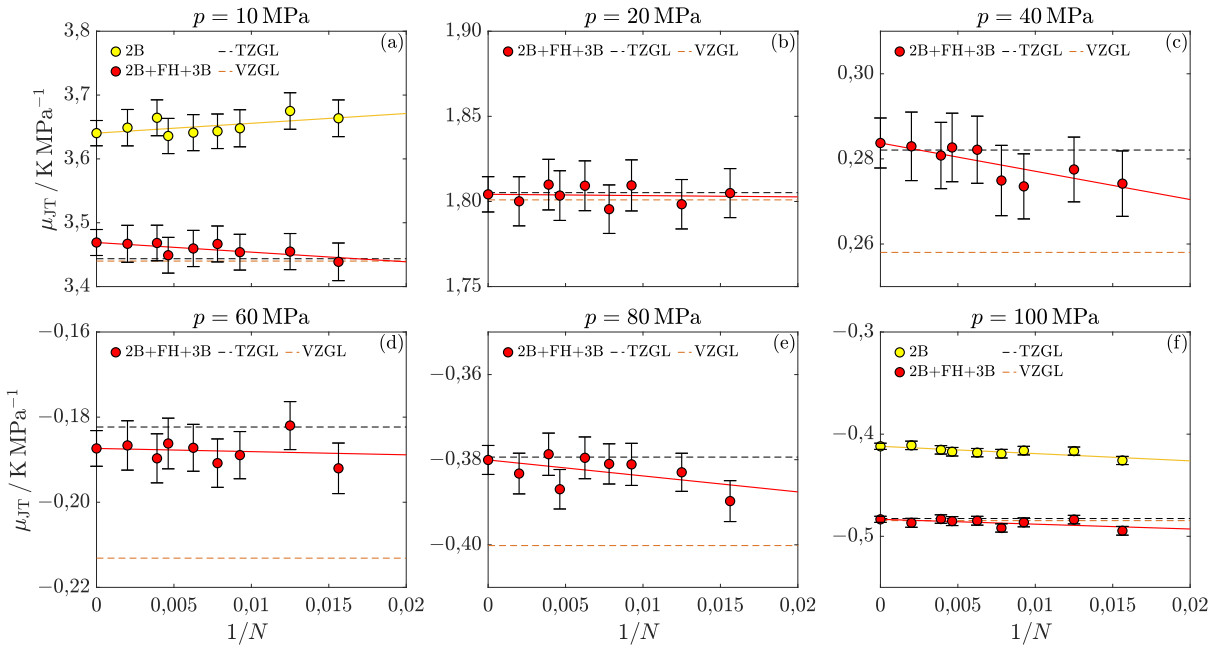


Abb. G.69: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

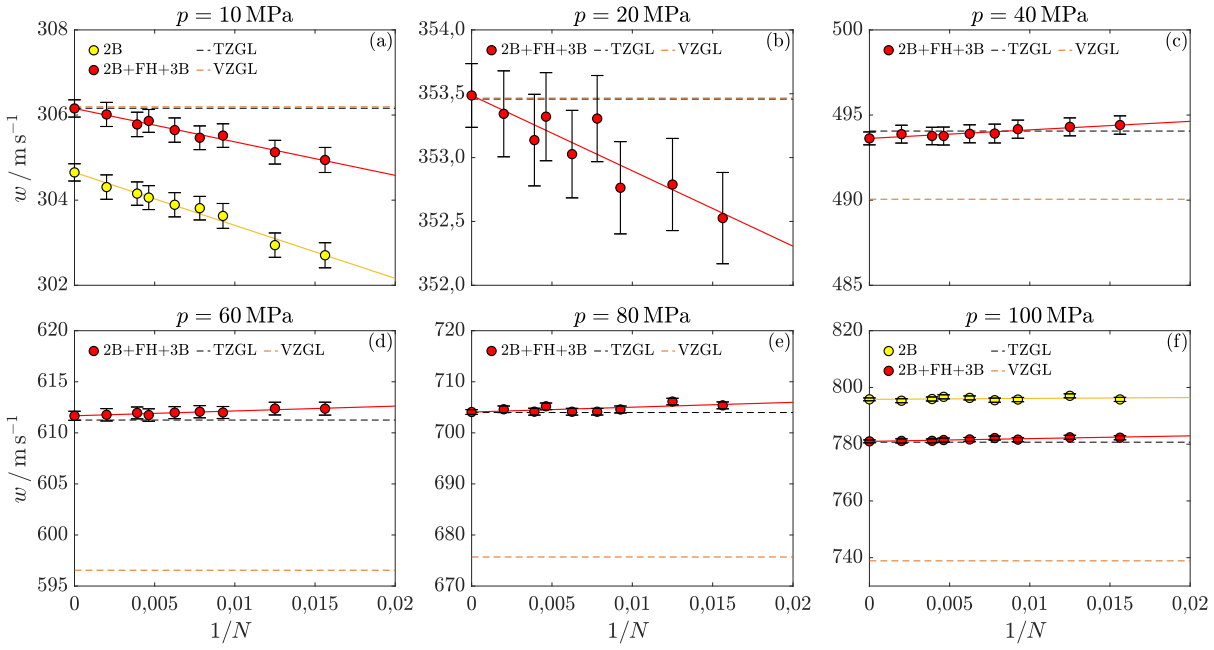


Abb. G.70: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Argon bei 250 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

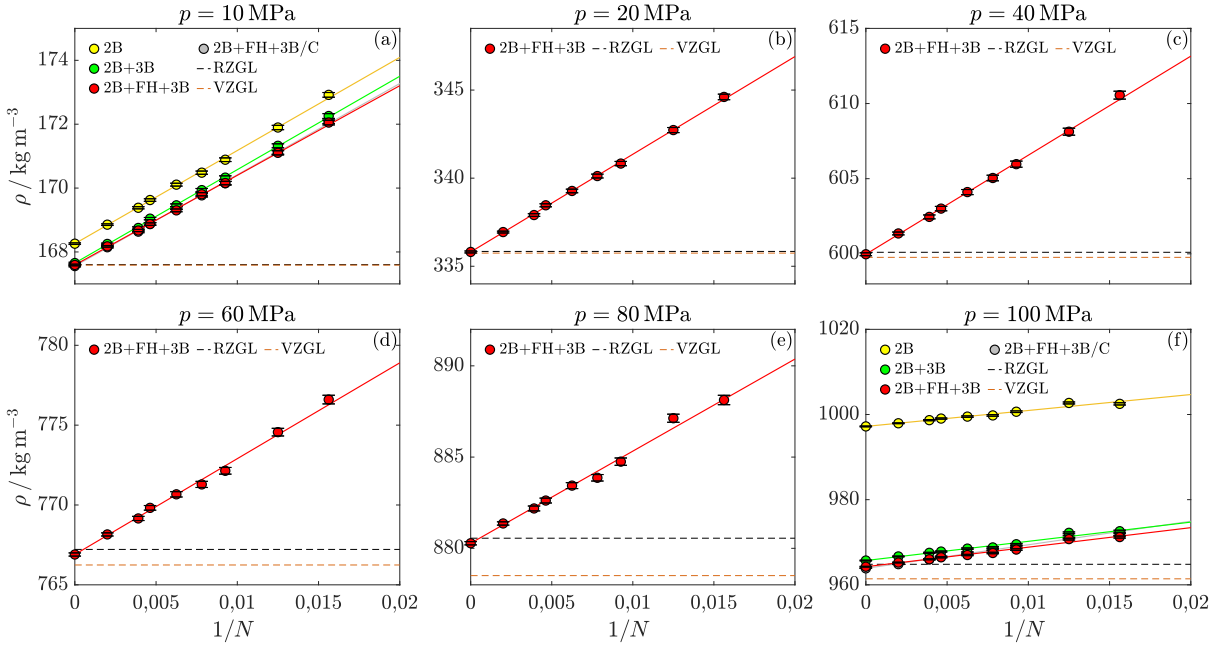


Abb. G.71: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

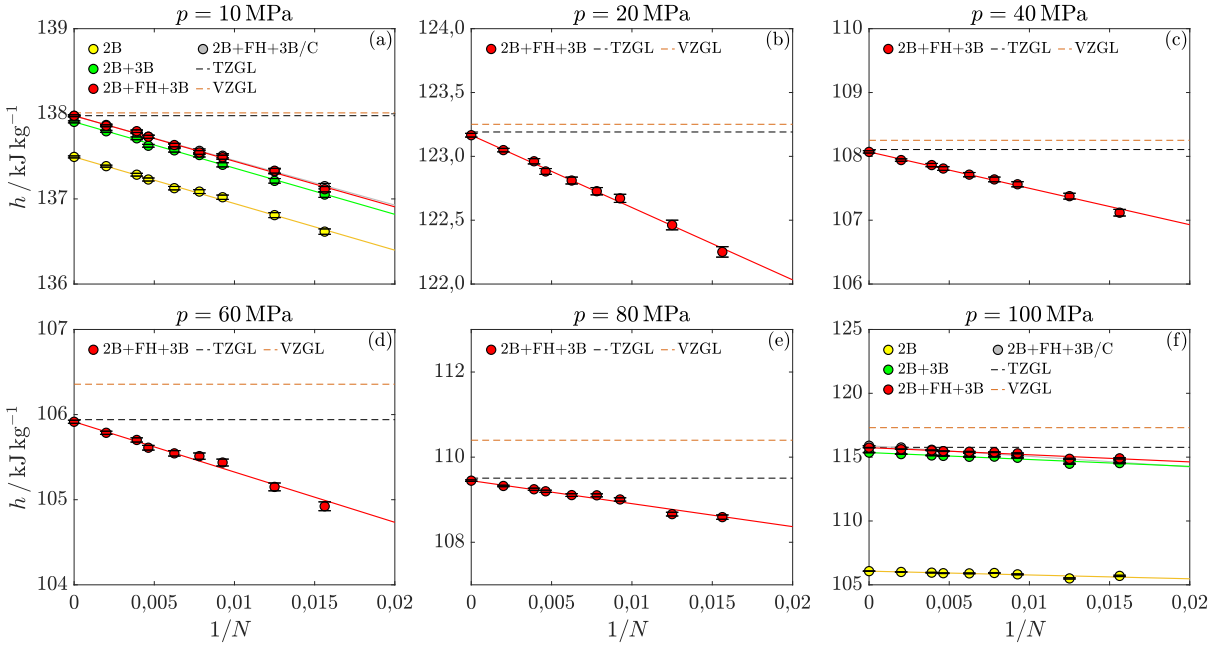


Abb. G.72: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

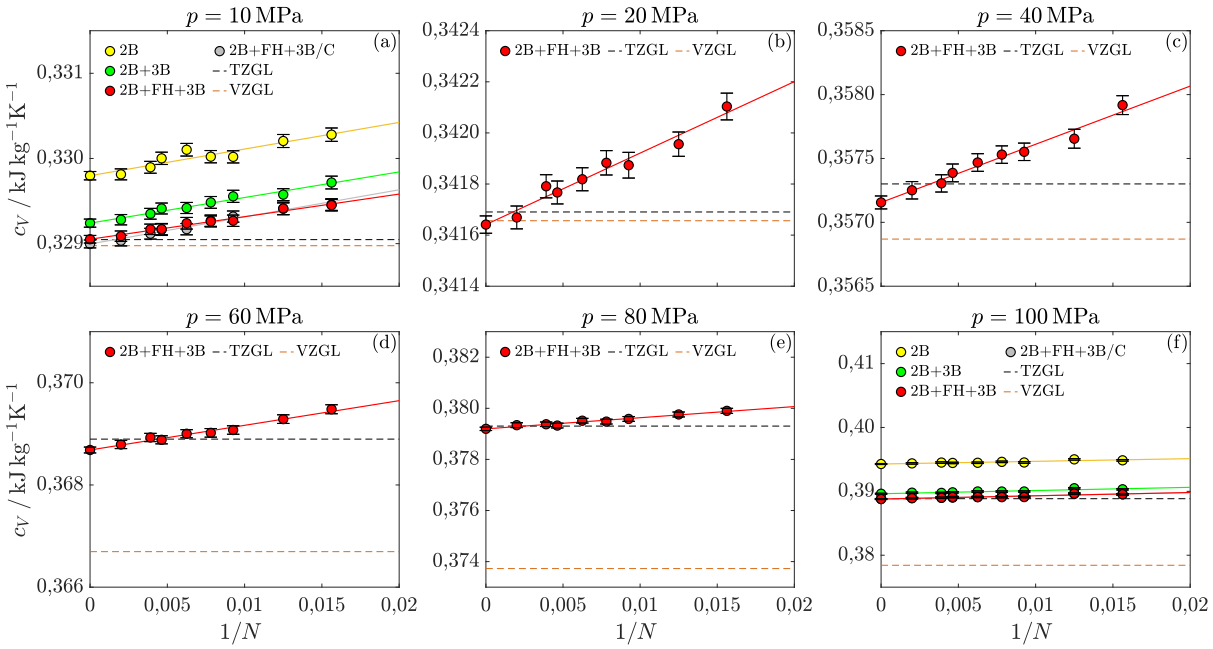


Abb. G.73: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

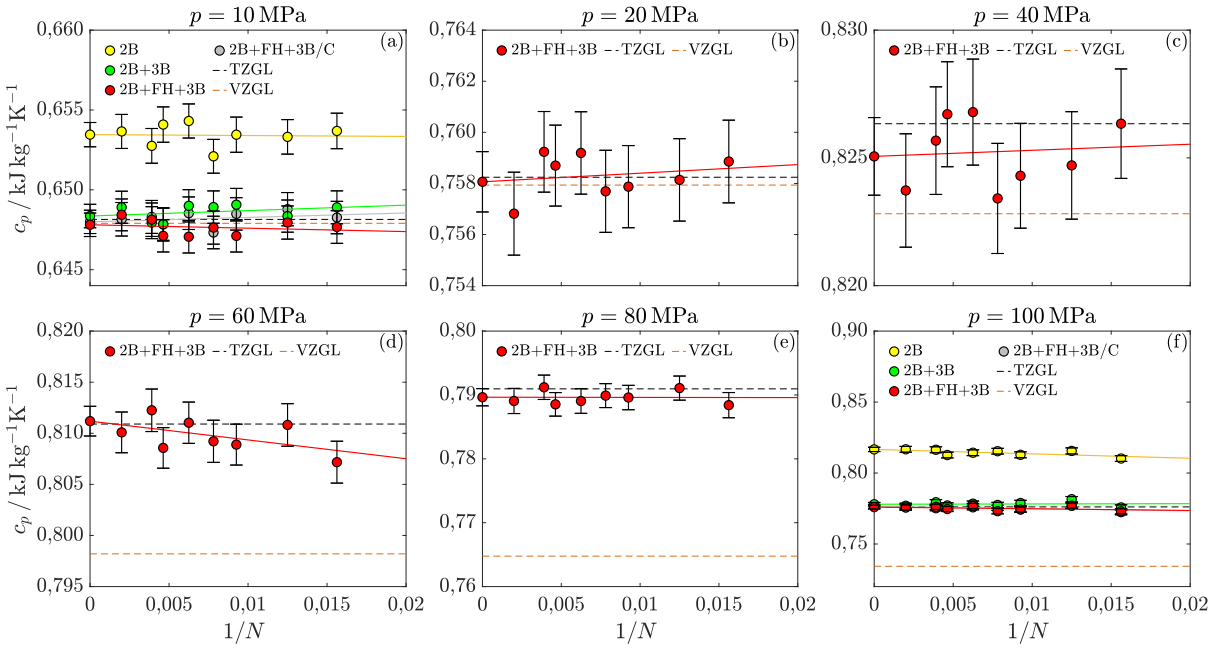


Abb. G.74: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

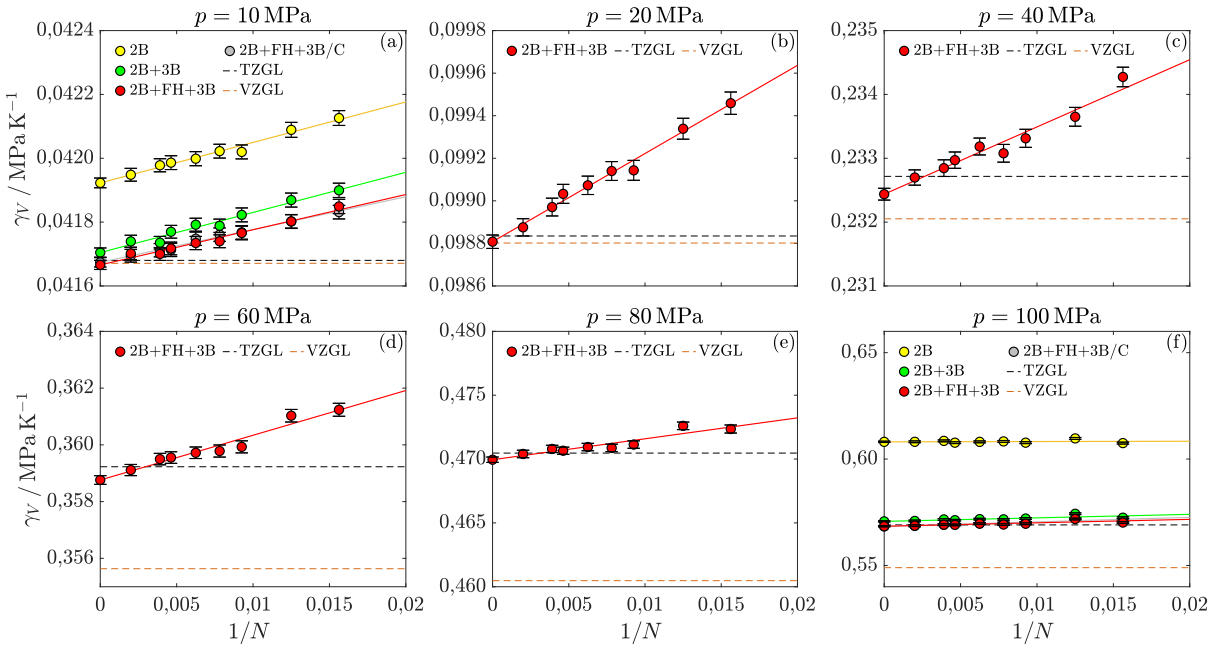


Abb. G.75: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

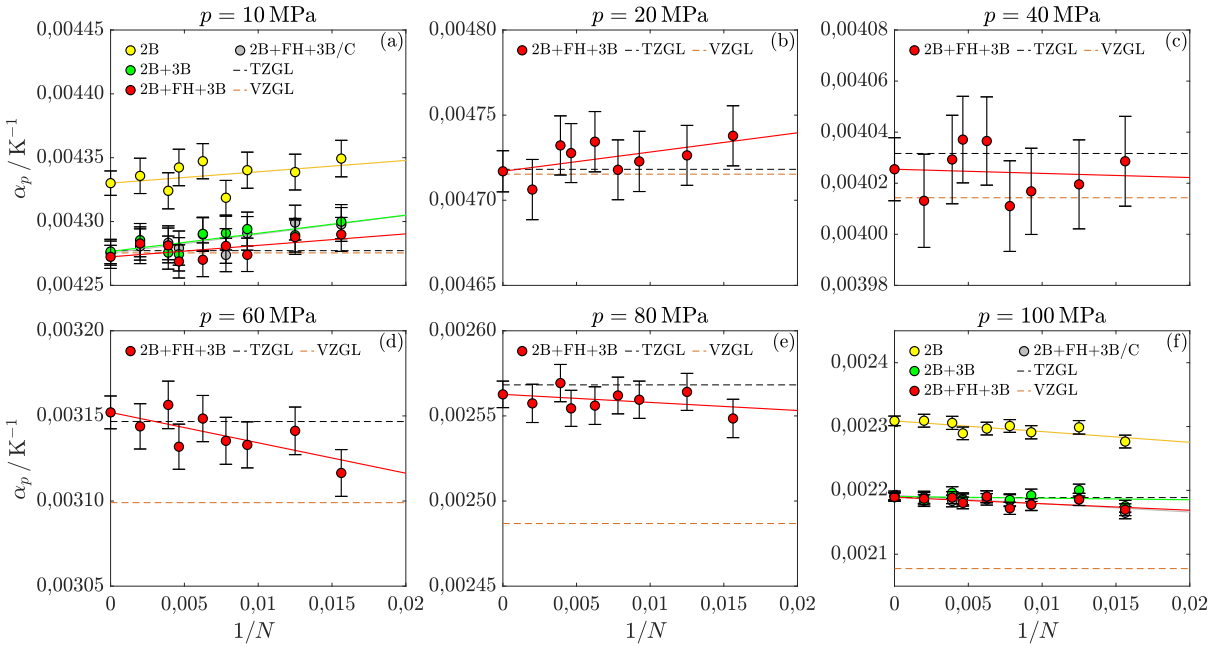


Abb. G.76: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

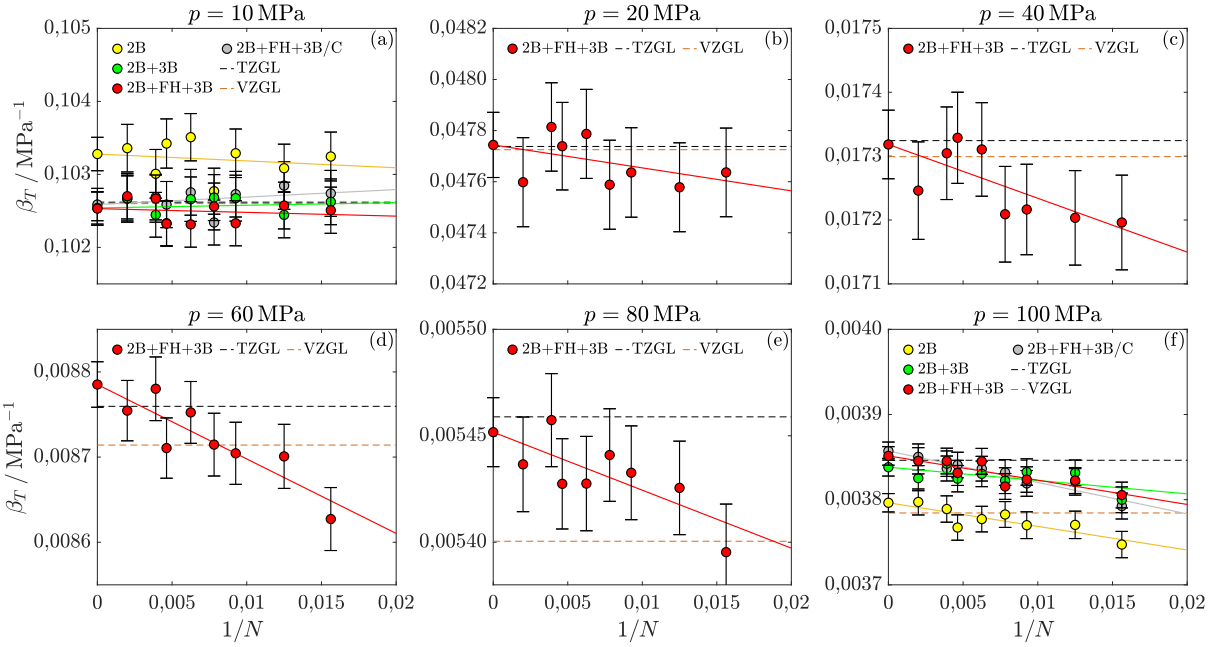


Abb. G.77: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

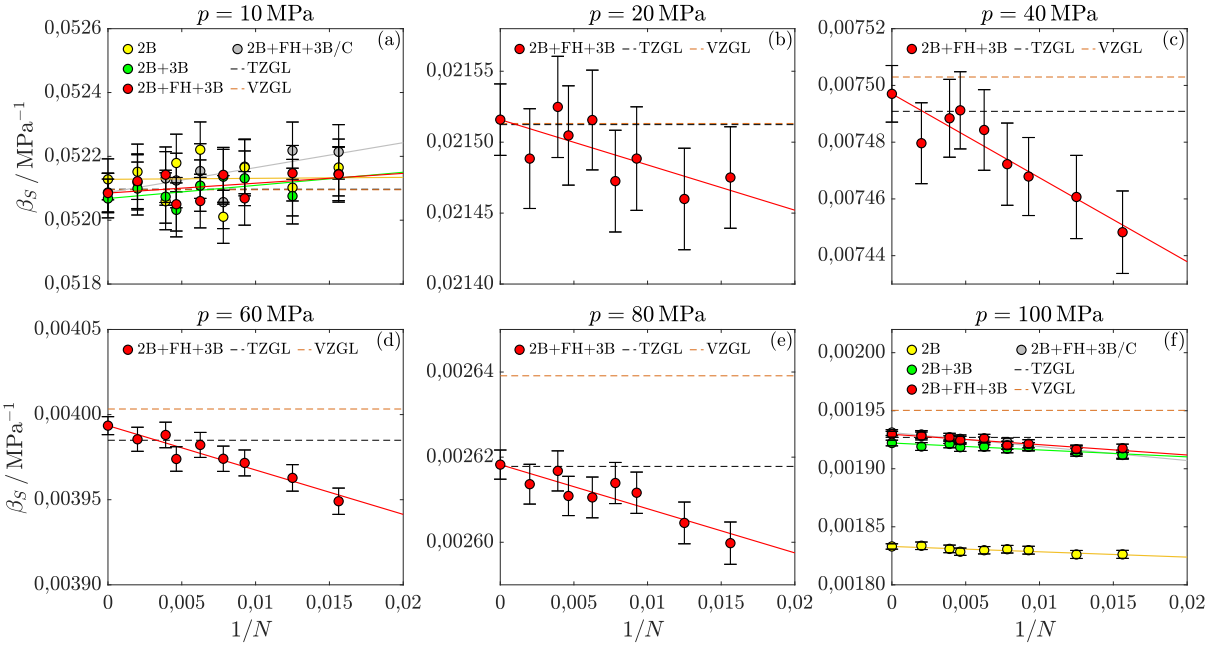


Abb. G.78: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

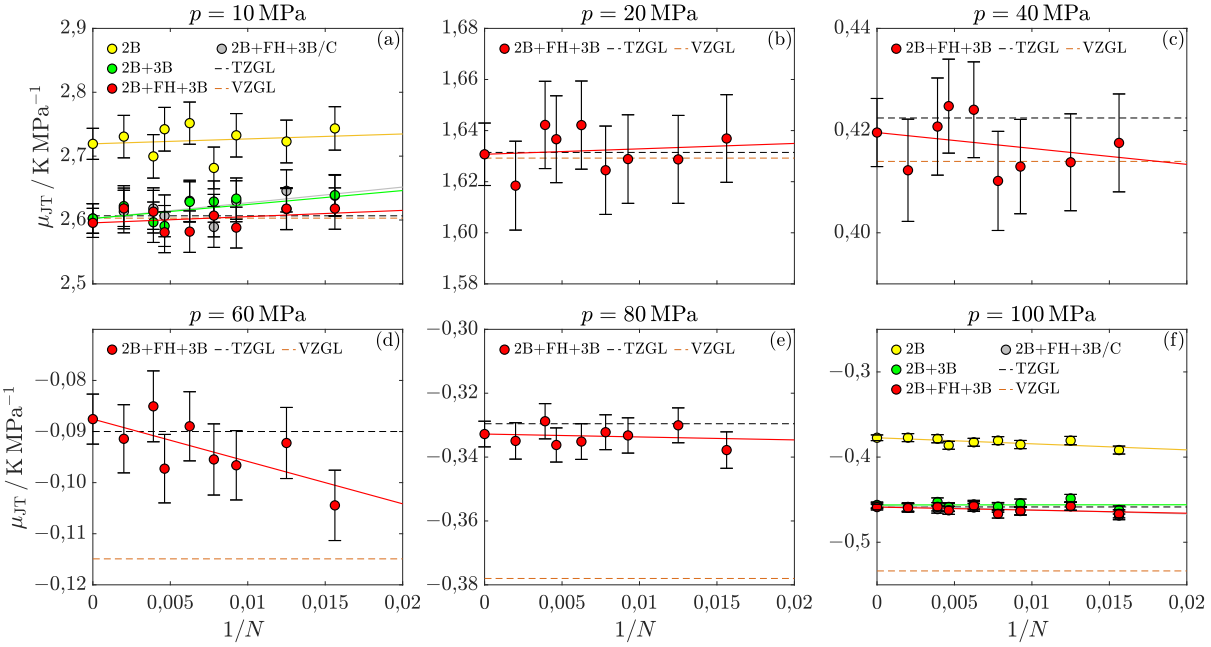


Abb. G.79: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

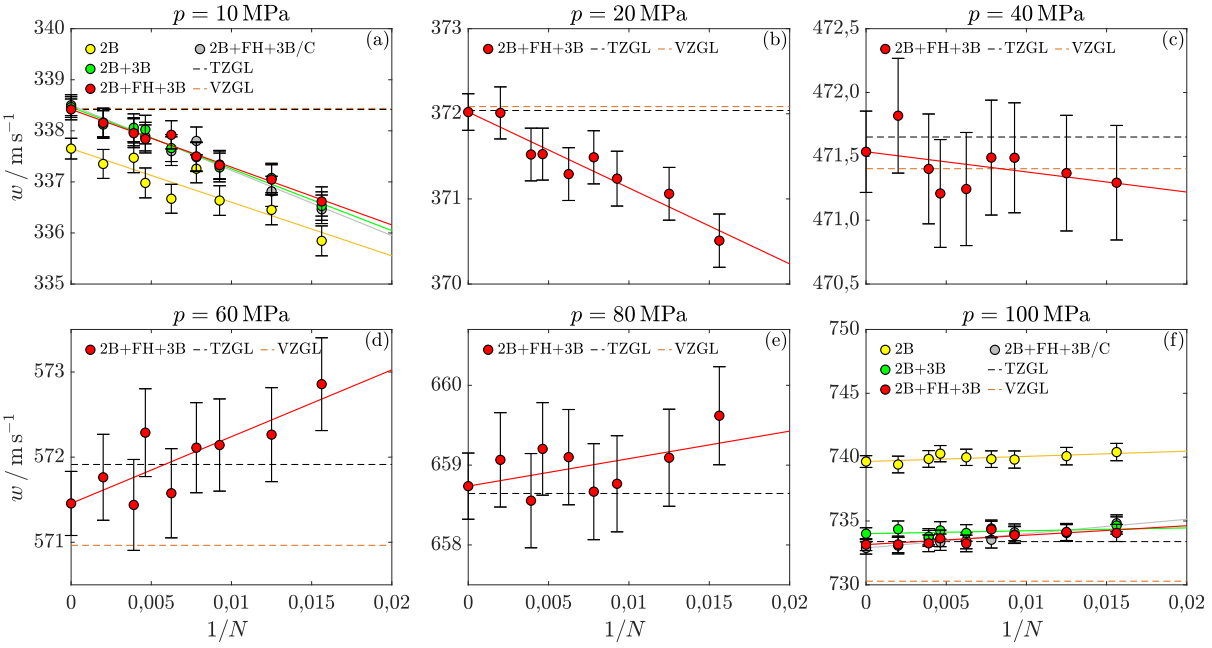


Abb. G.80: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Argon bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C.

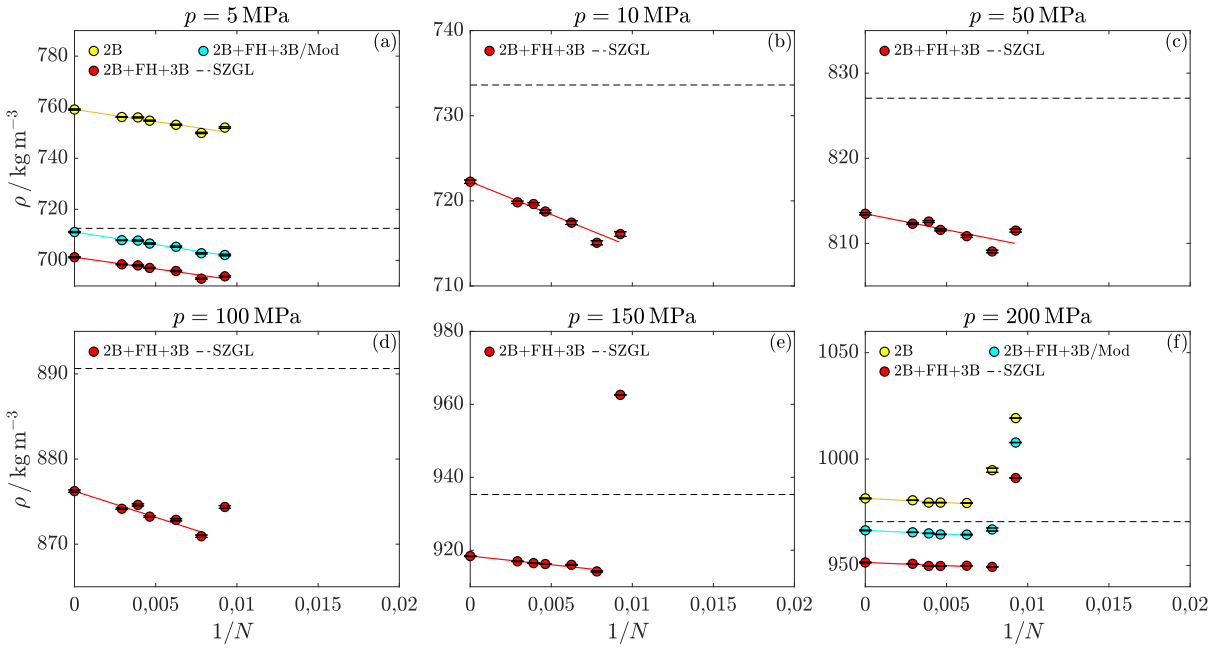


Abb. G.81: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

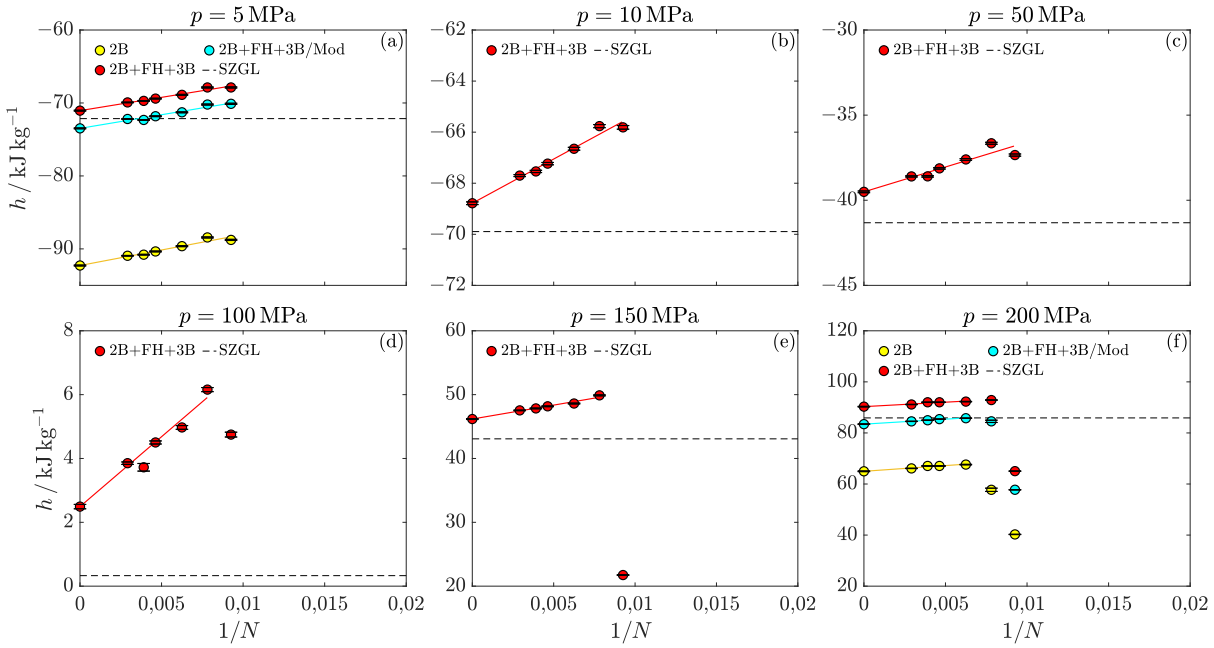


Abb. G.82: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

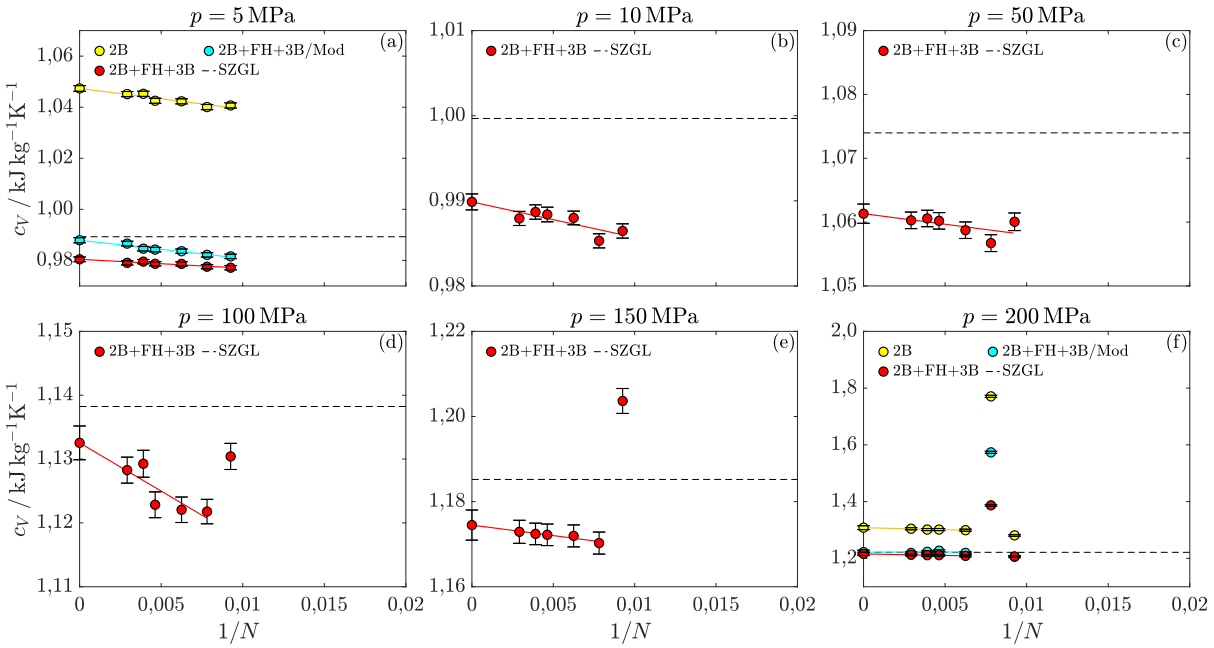


Abb. G.83: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

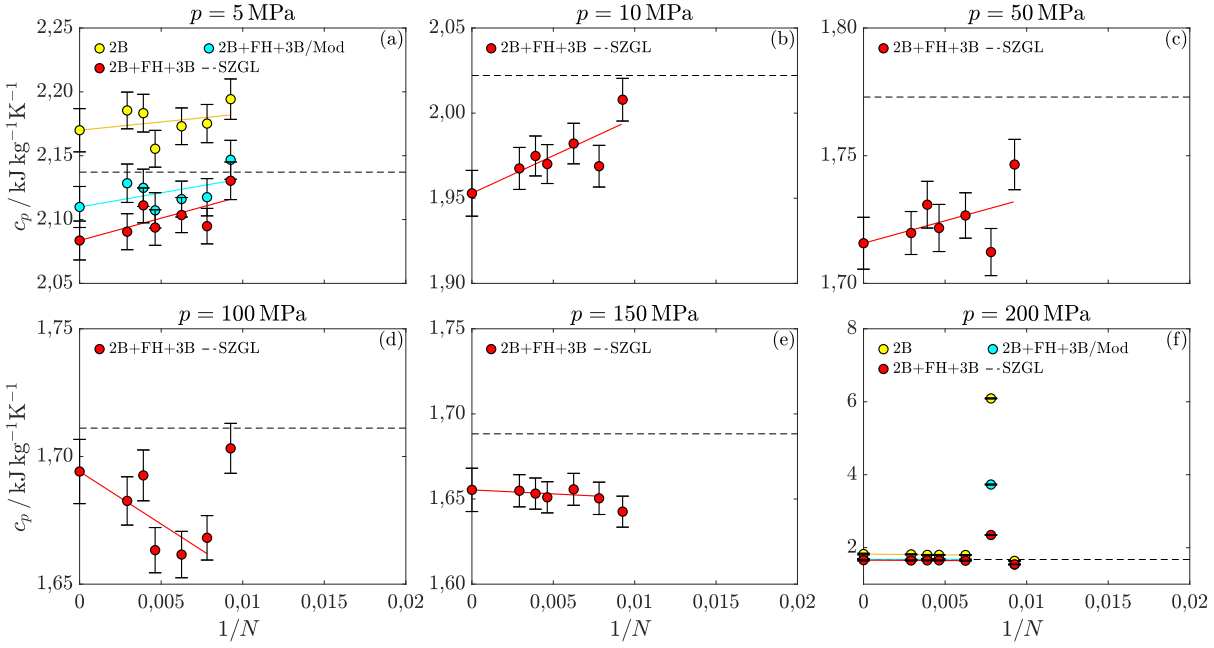


Abb. G.84: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

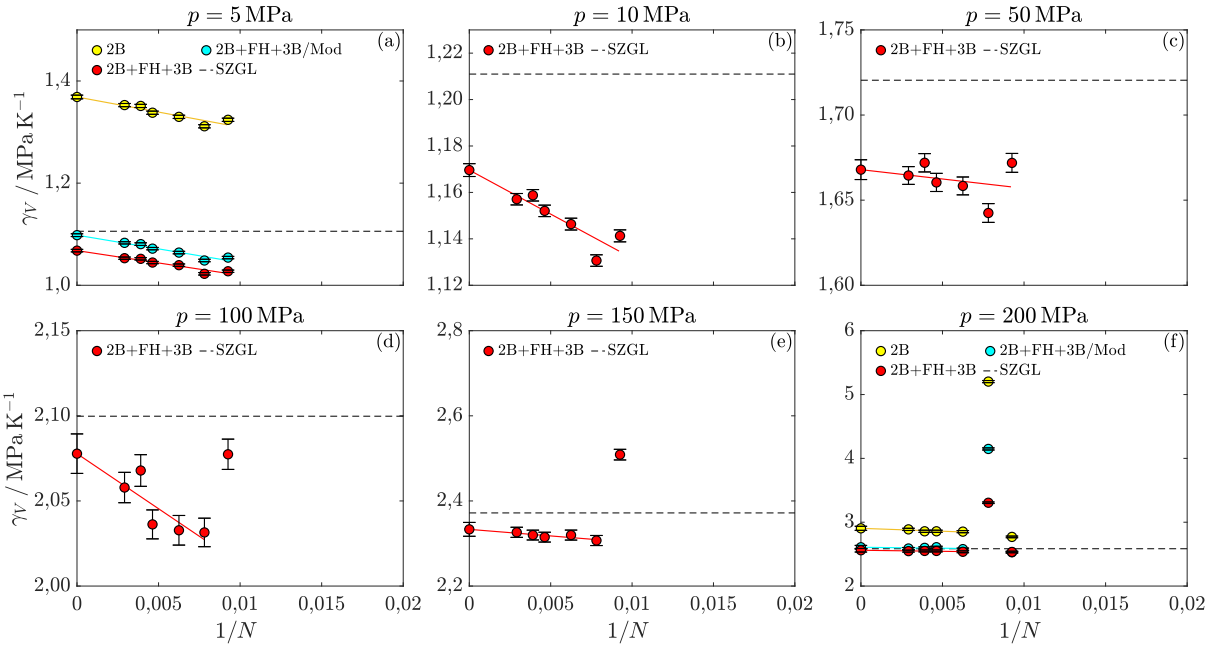


Abb. G.85: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

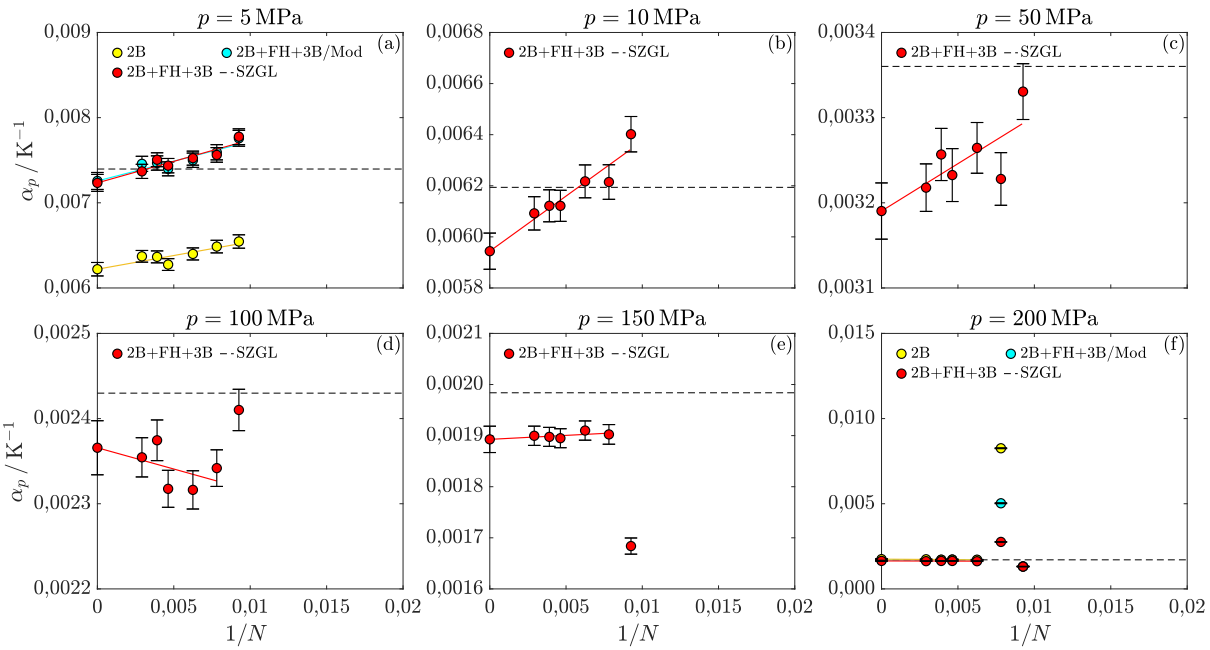


Abb. G.86: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

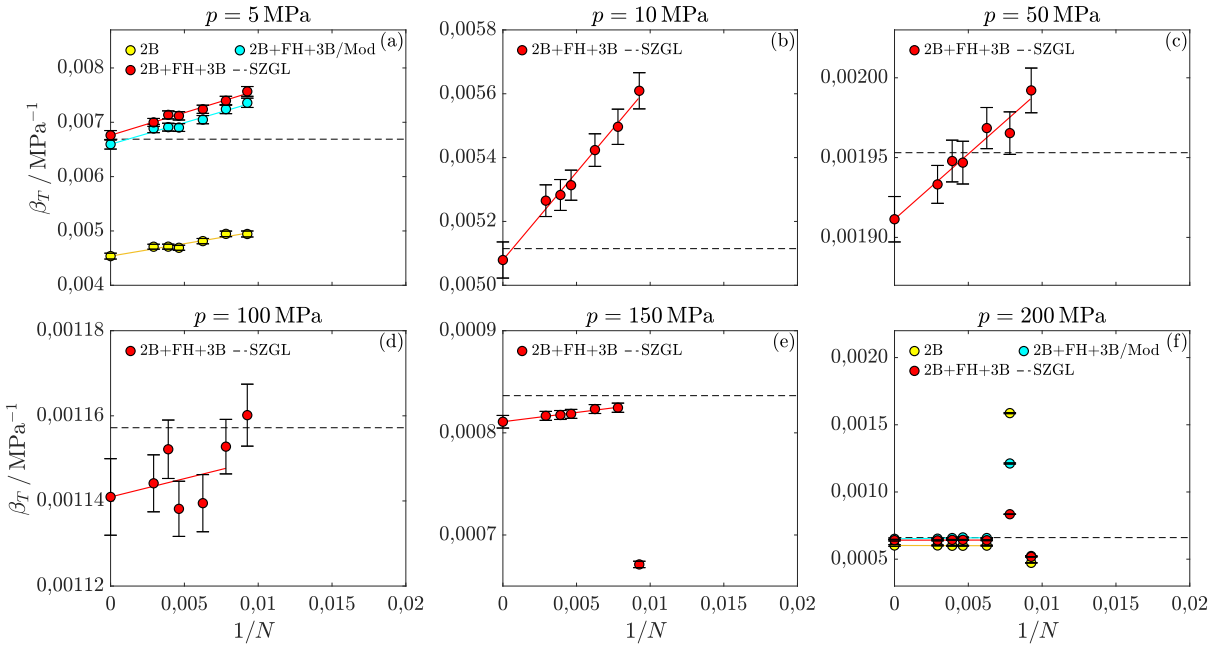


Abb. G.87: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

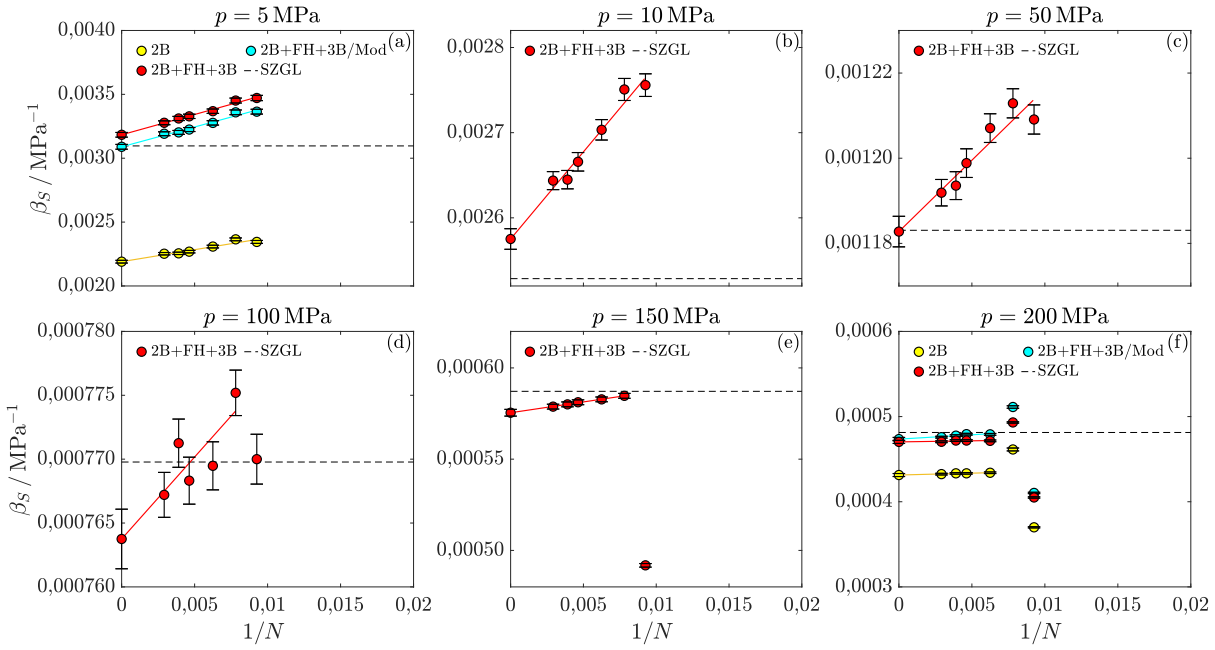


Abb. G.88: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

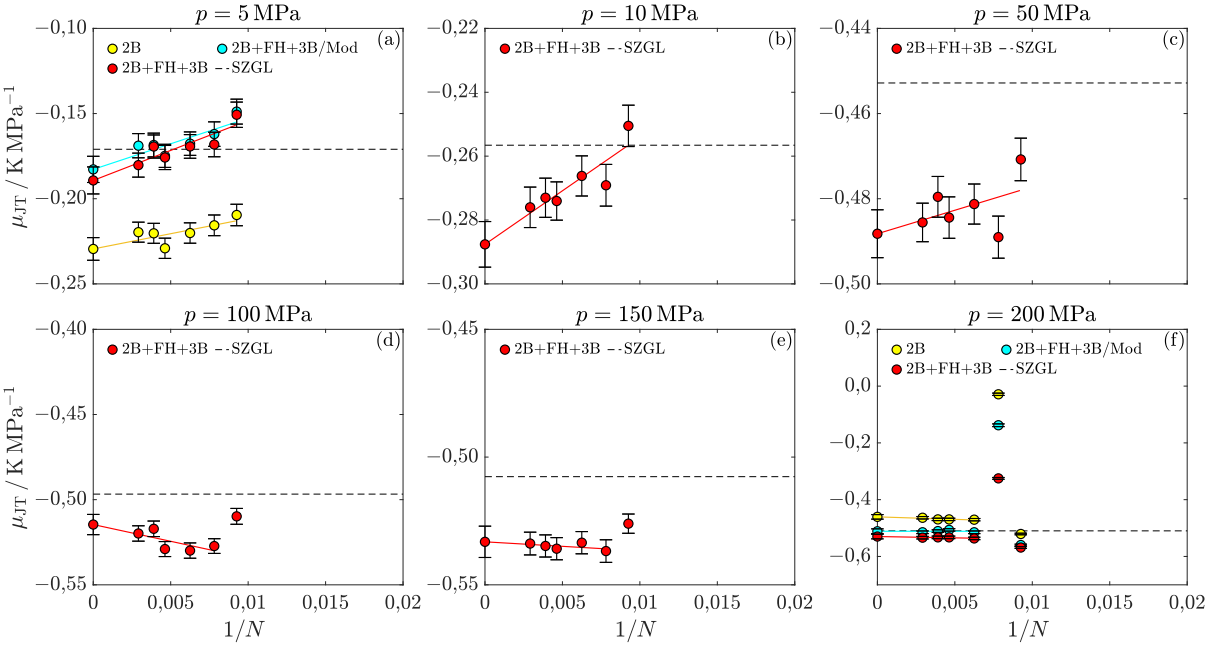


Abb. G.89: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

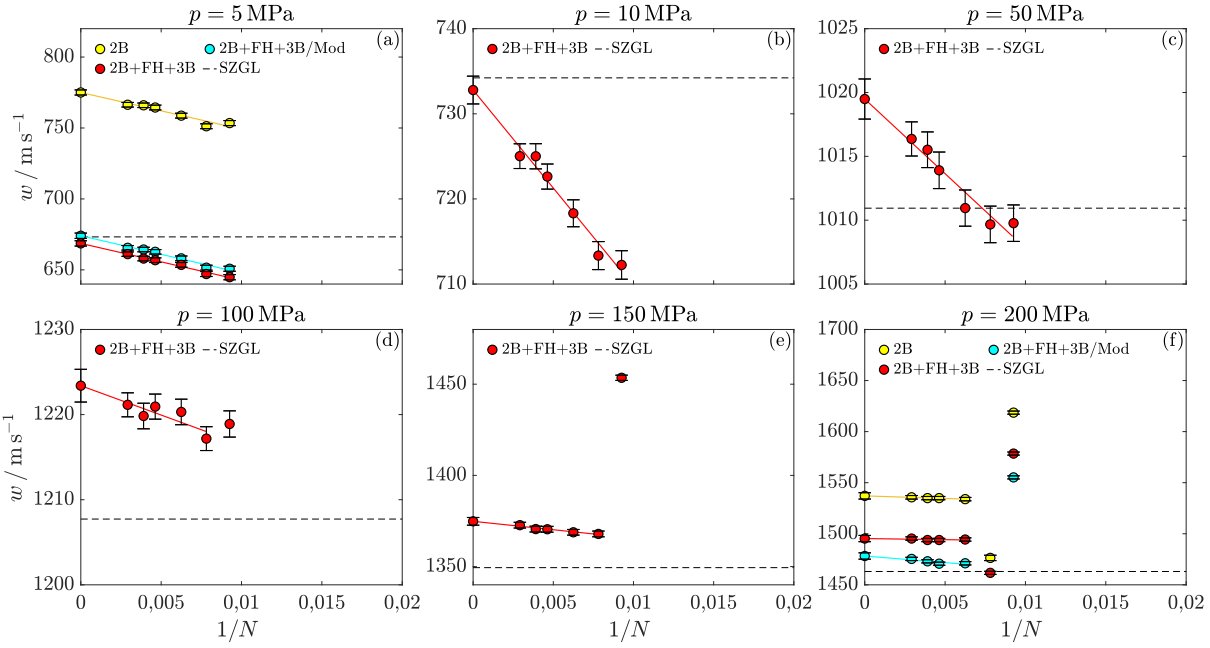


Abb. G.90: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Stickstoff bei 100 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

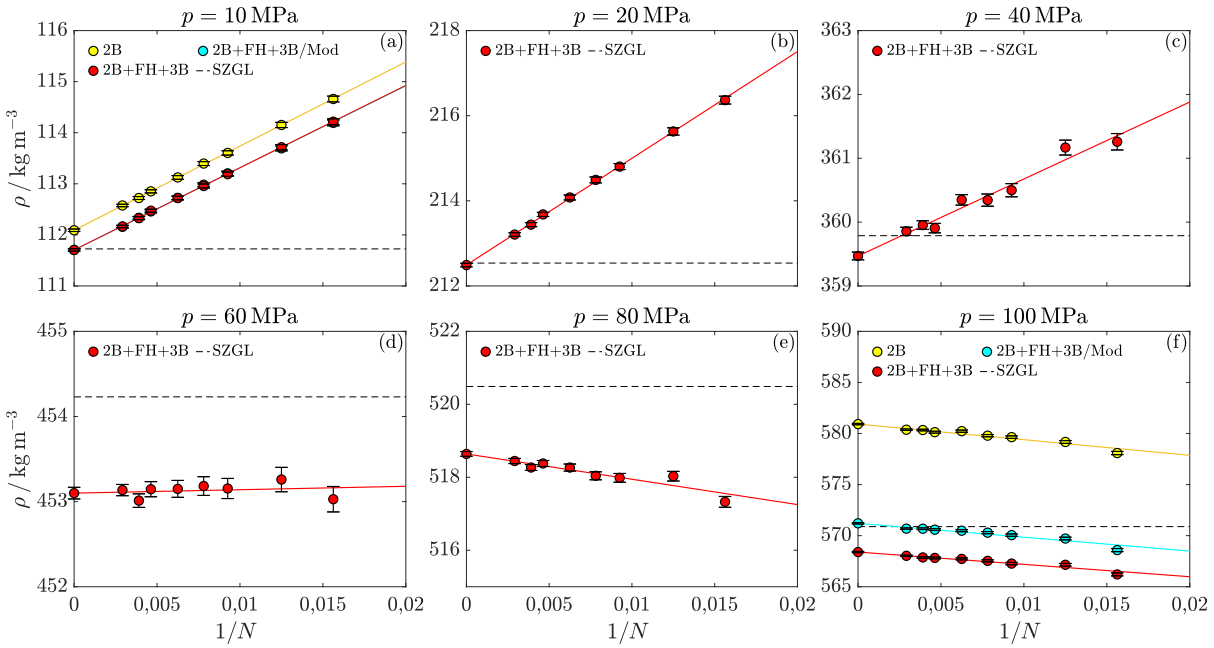


Abb. G.91: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

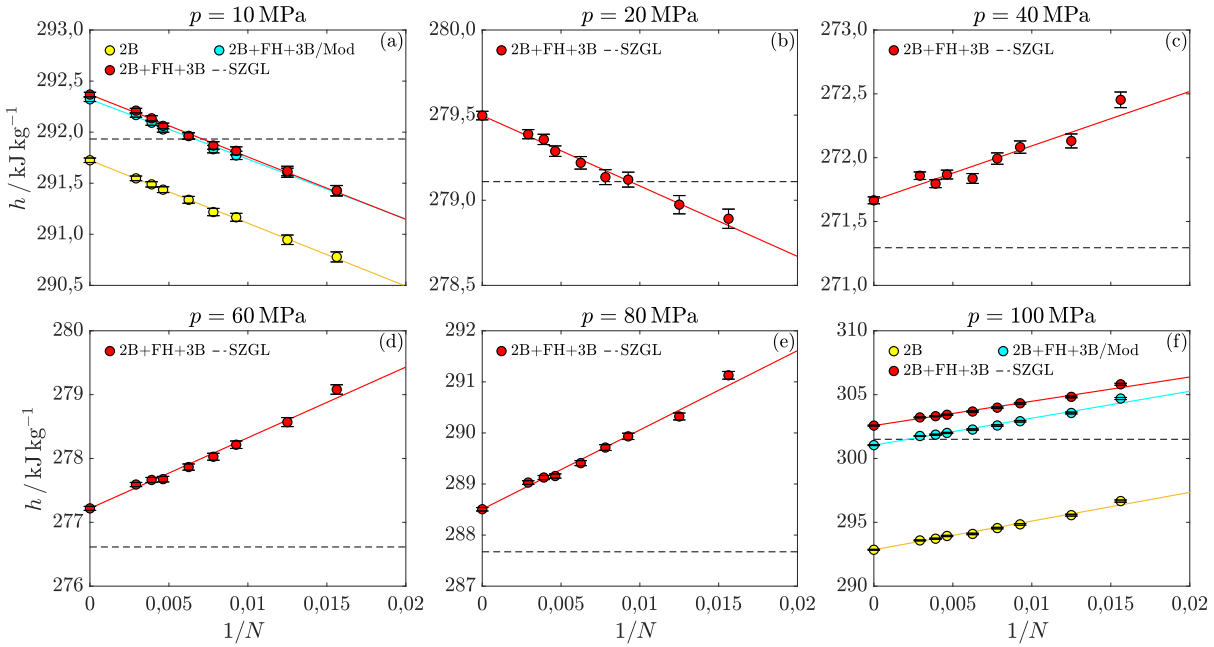


Abb. G.92: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

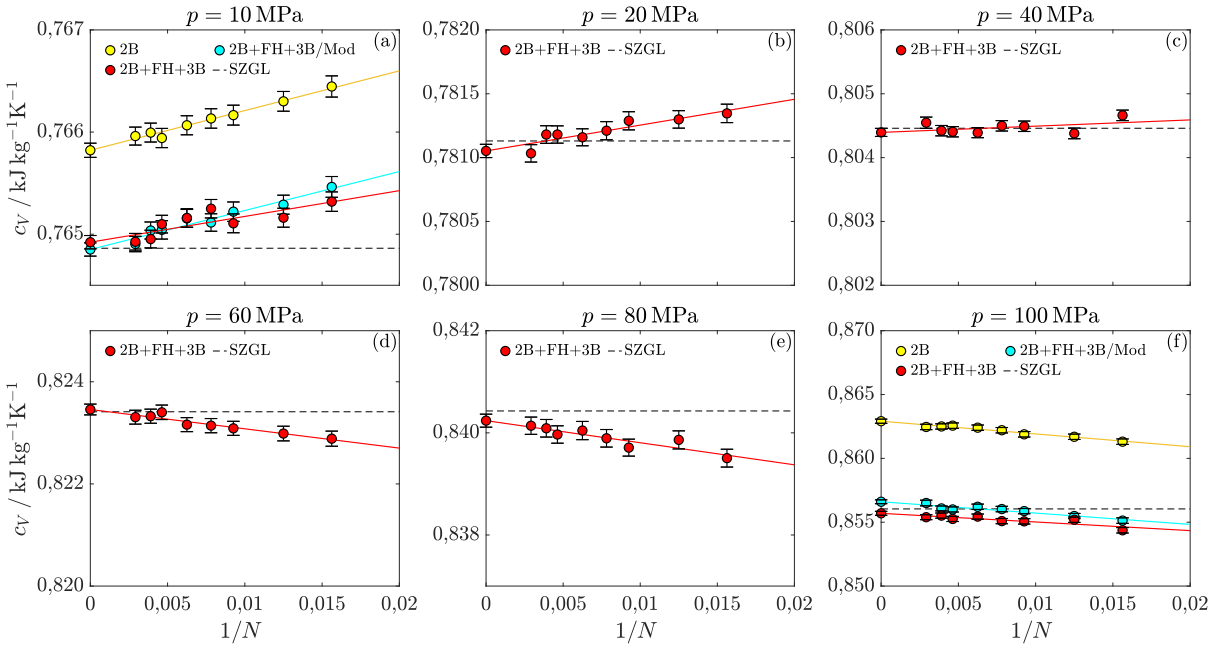


Abb. G.93: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

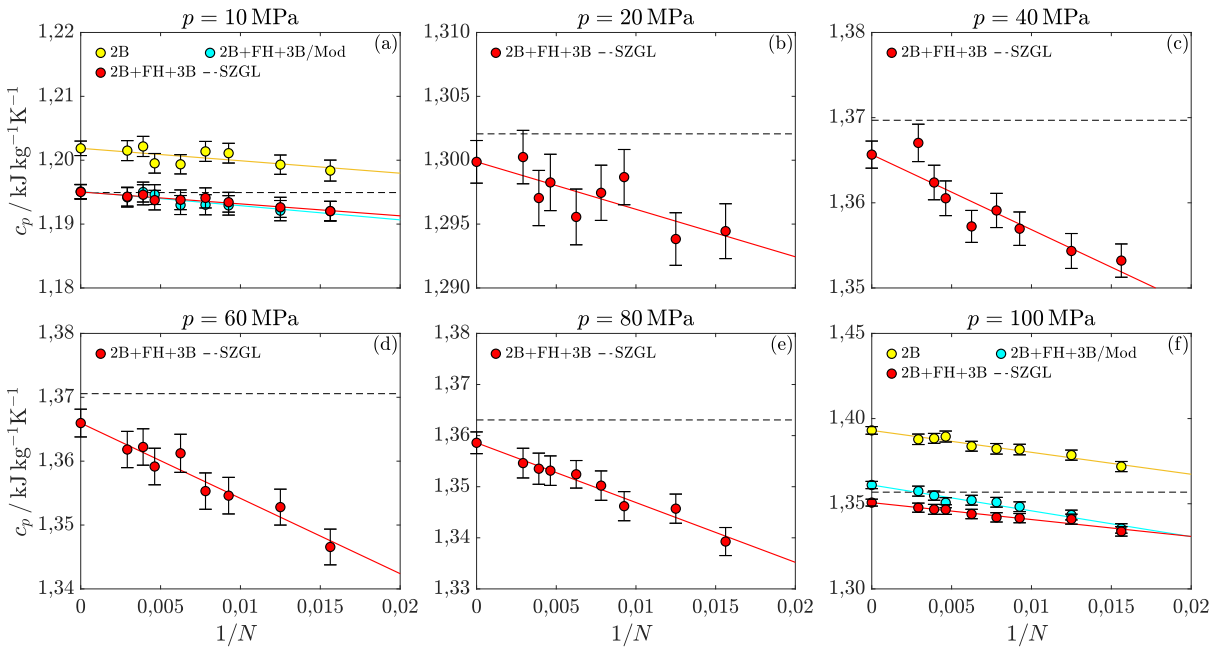


Abb. G.94: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

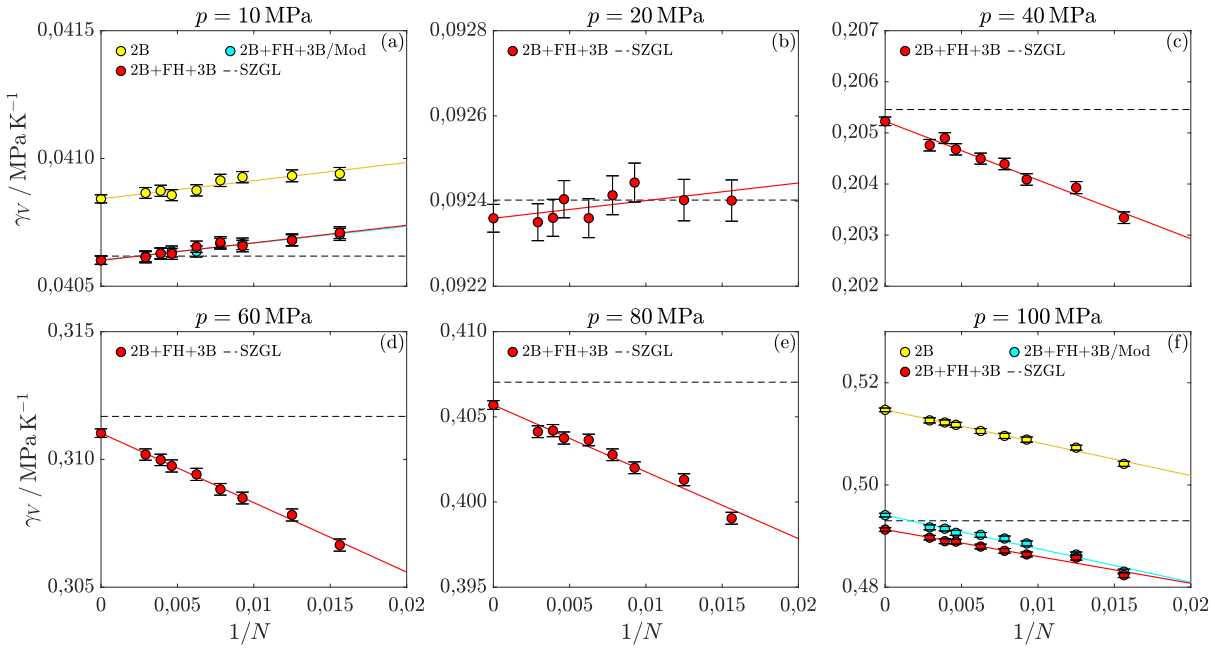


Abb. G.95: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

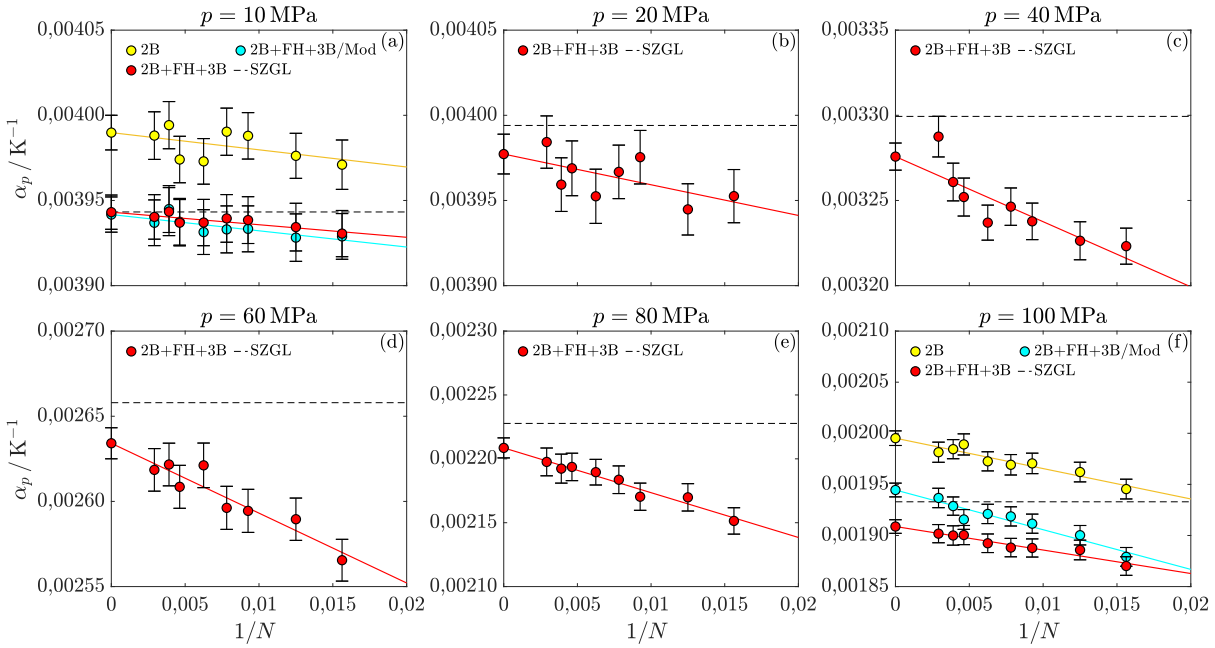


Abb. G.96: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

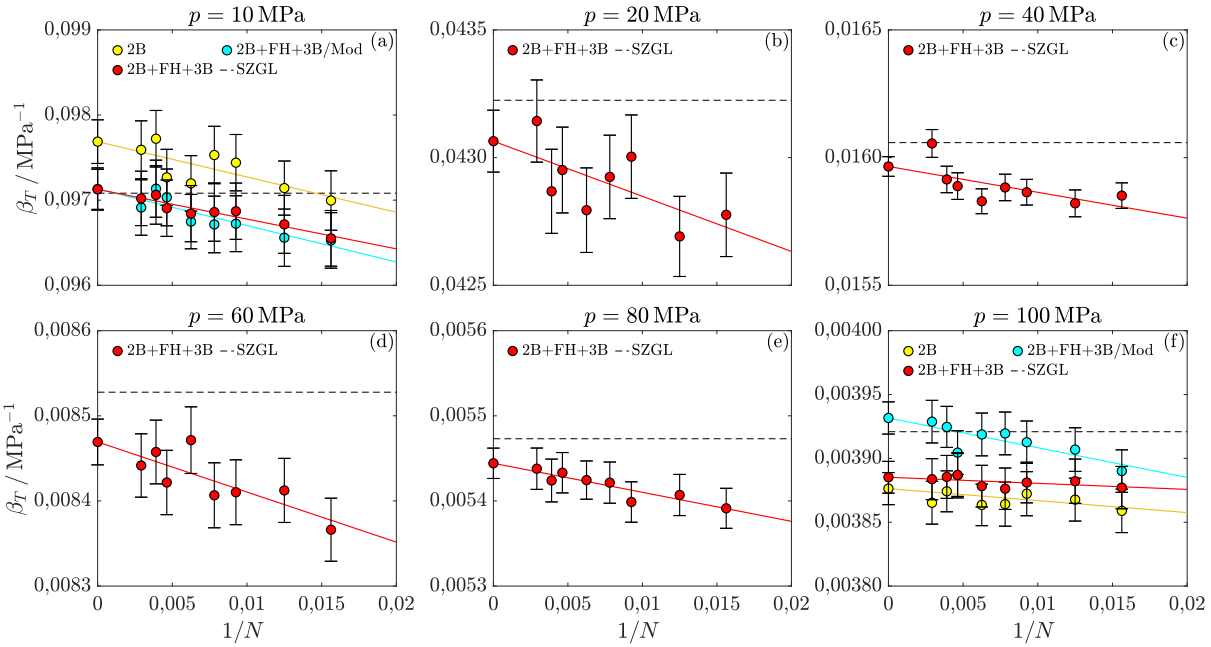


Abb. G.97: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

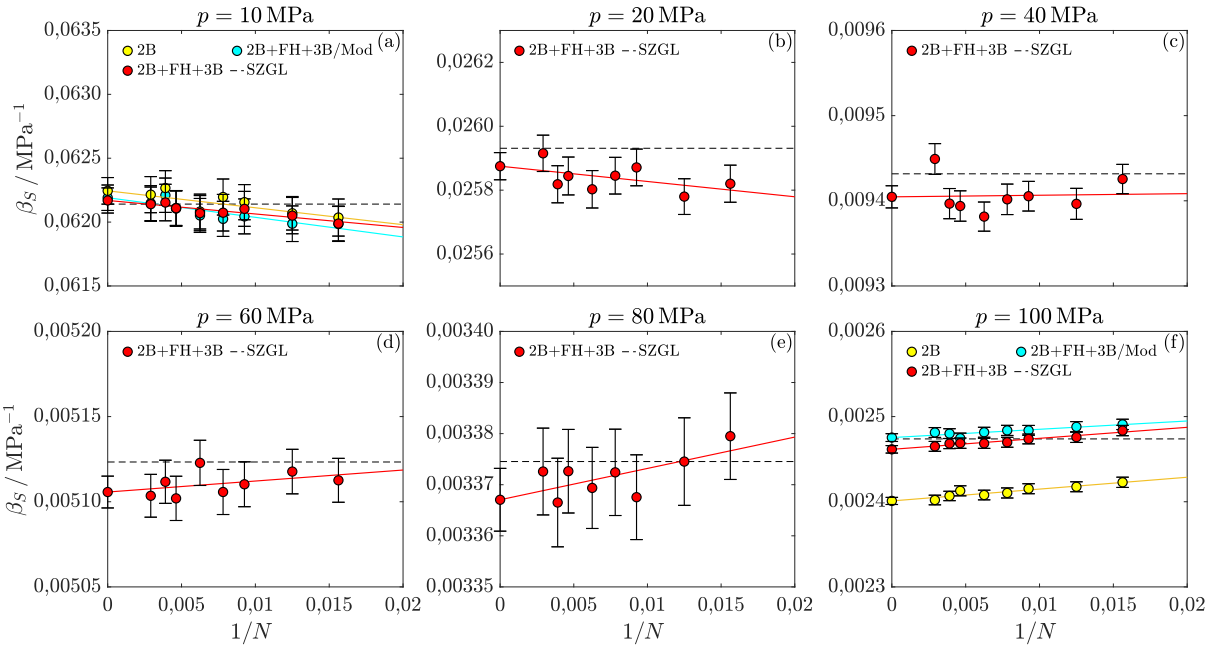


Abb. G.98: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

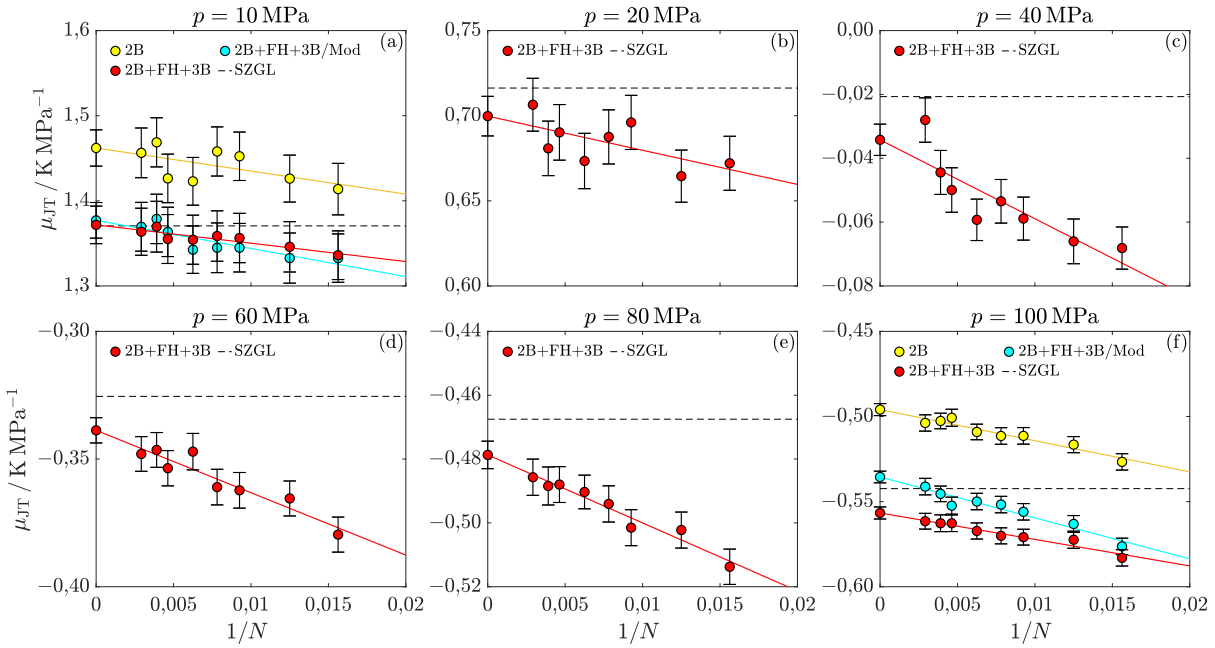


Abb. G.99: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

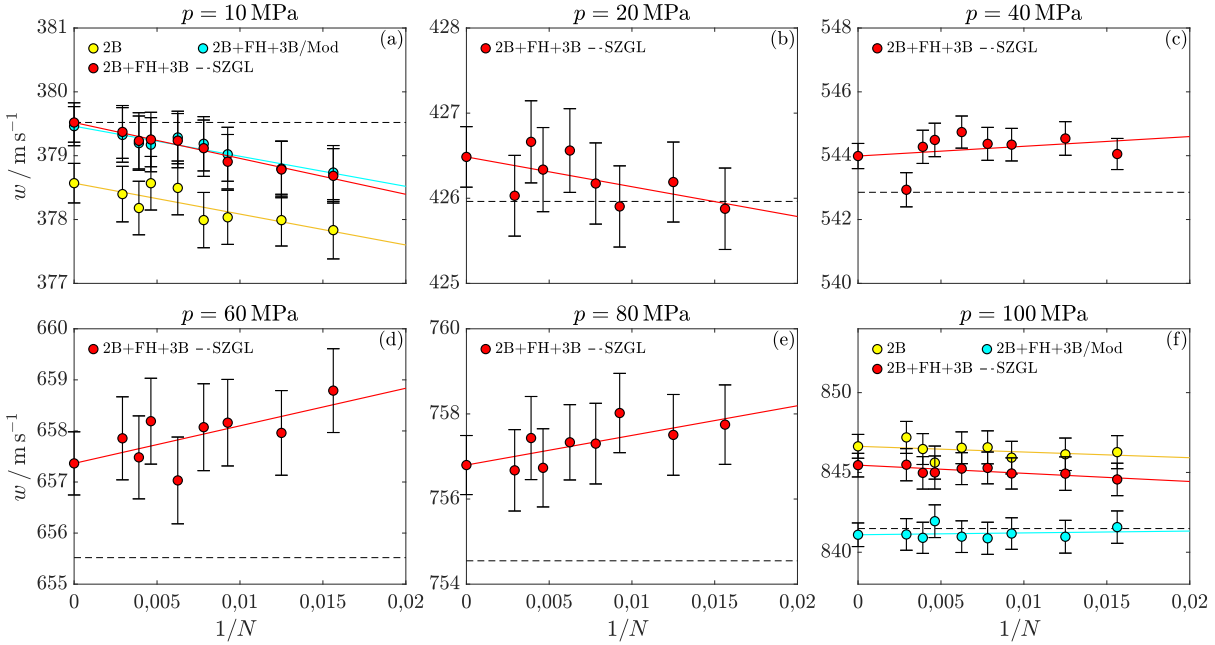


Abb. G.100: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Stickstoff bei 300 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/Mod.

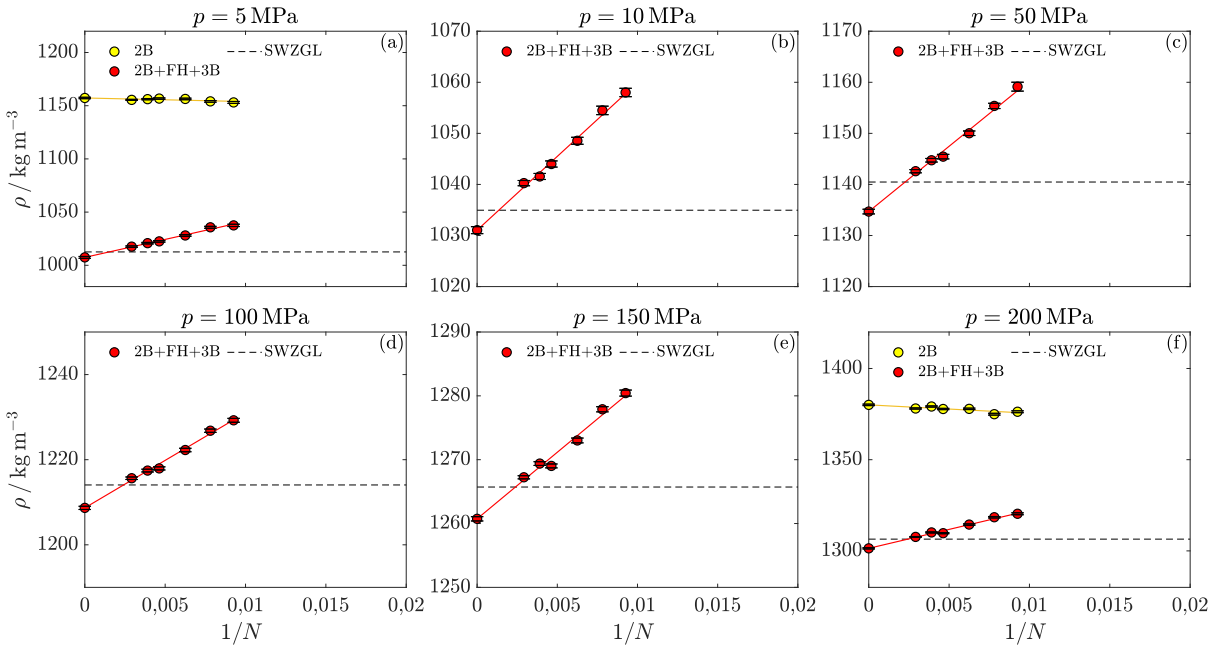


Abb. G.101: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

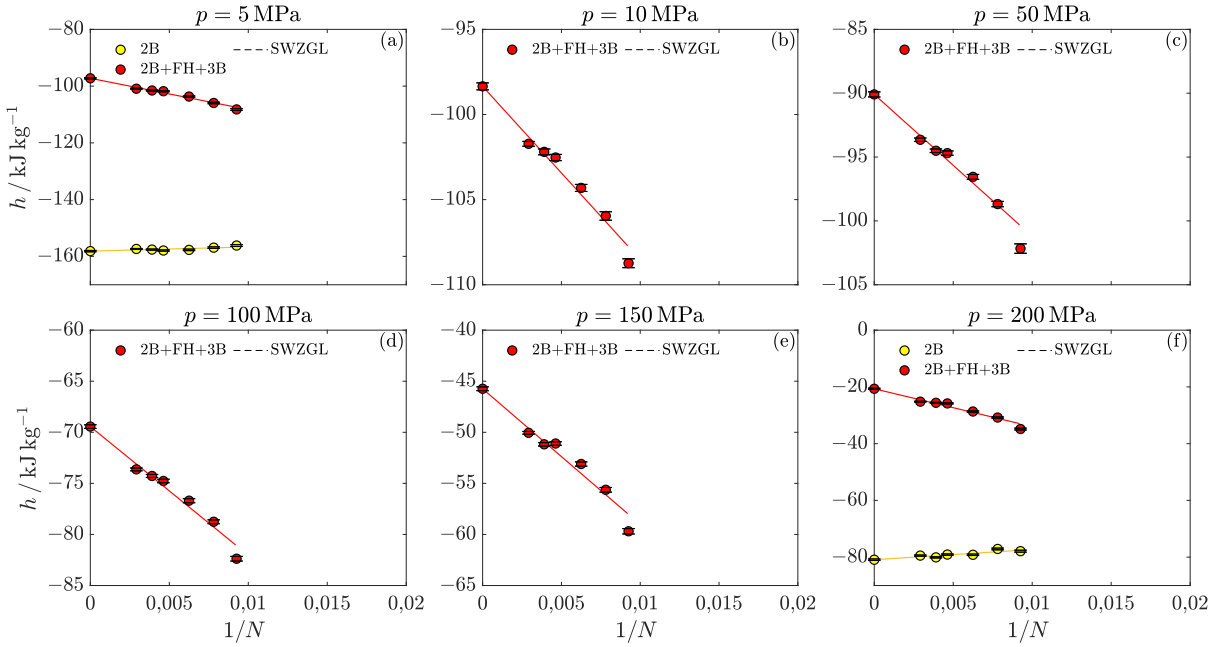


Abb. G.102: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

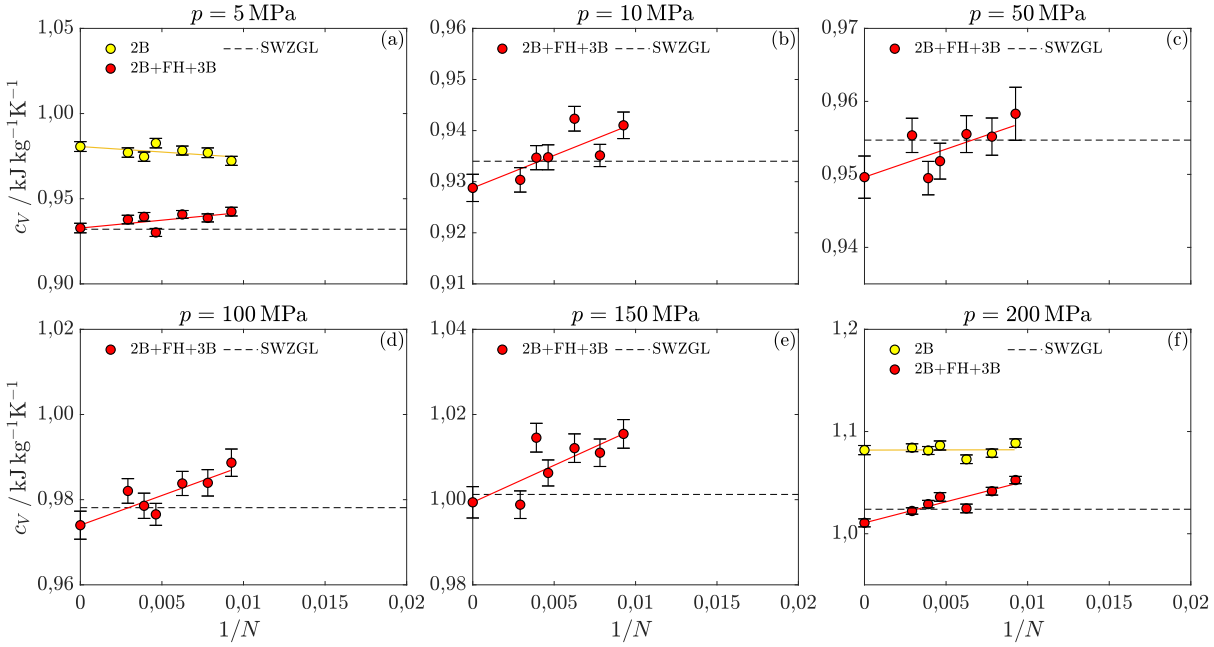


Abb. G.103: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

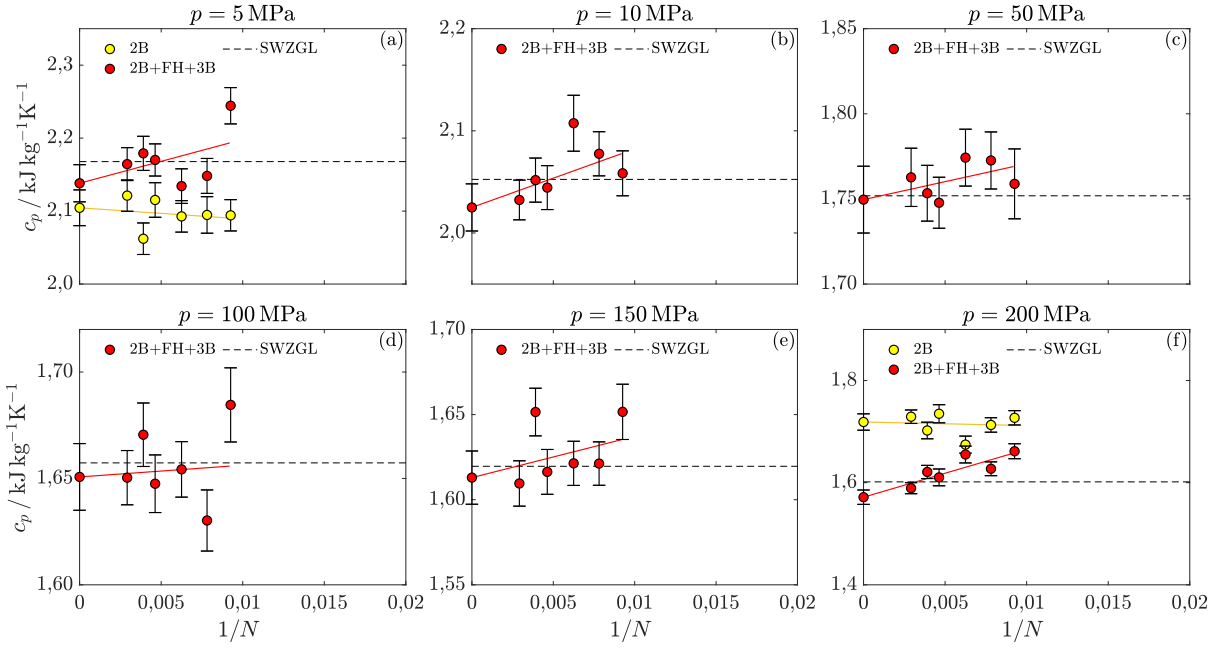


Abb. G.104: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

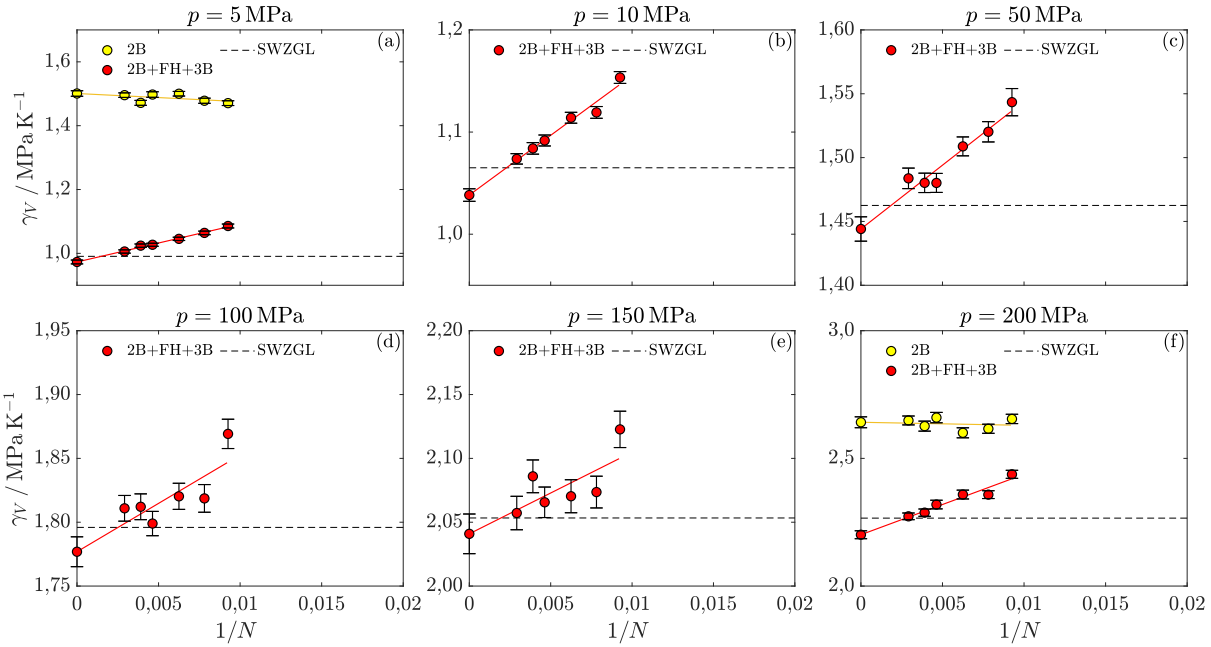


Abb. G.105: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

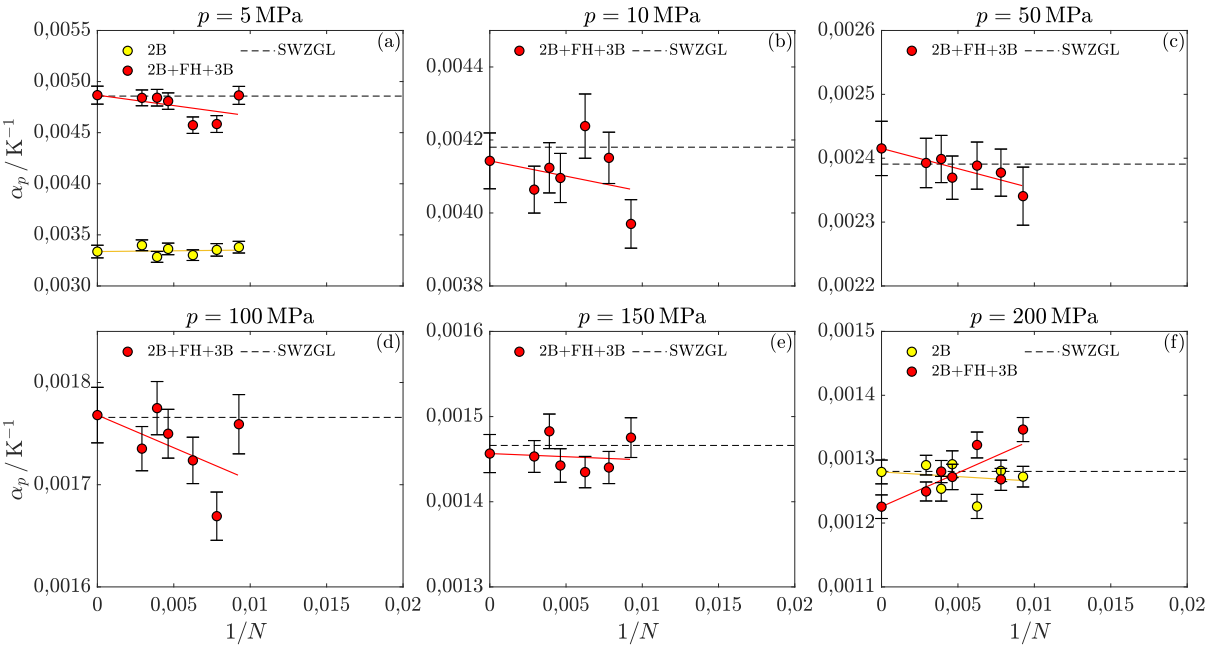


Abb. G.106: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

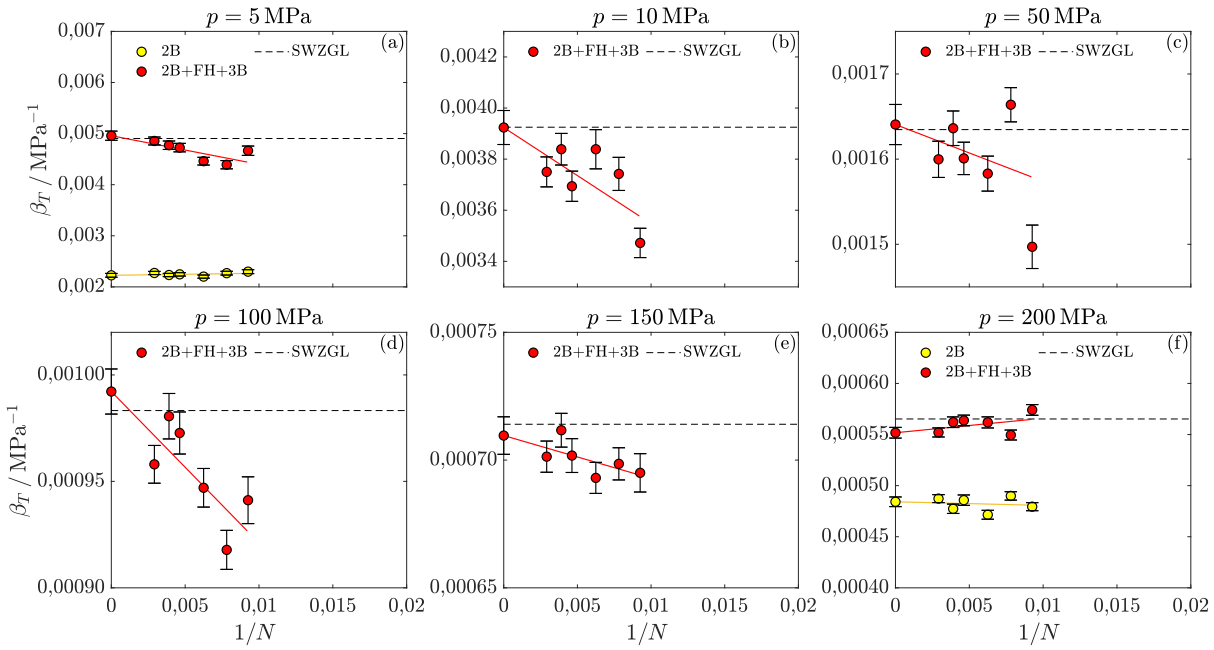


Abb. G.107: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

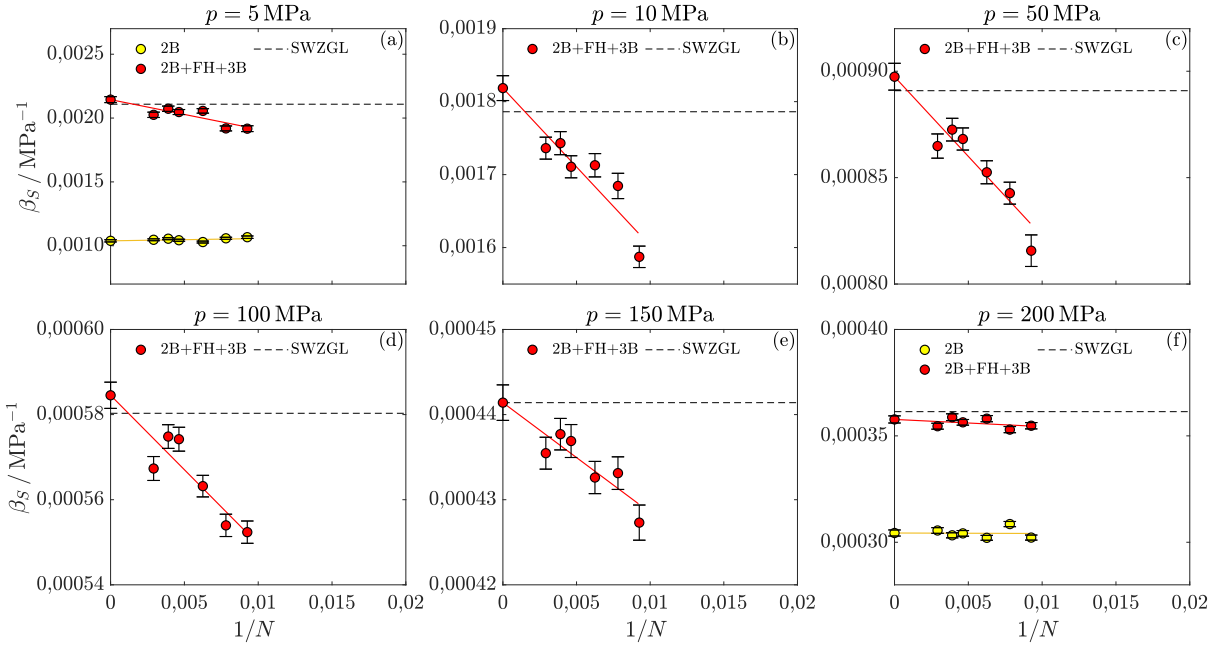


Abb. G.108: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

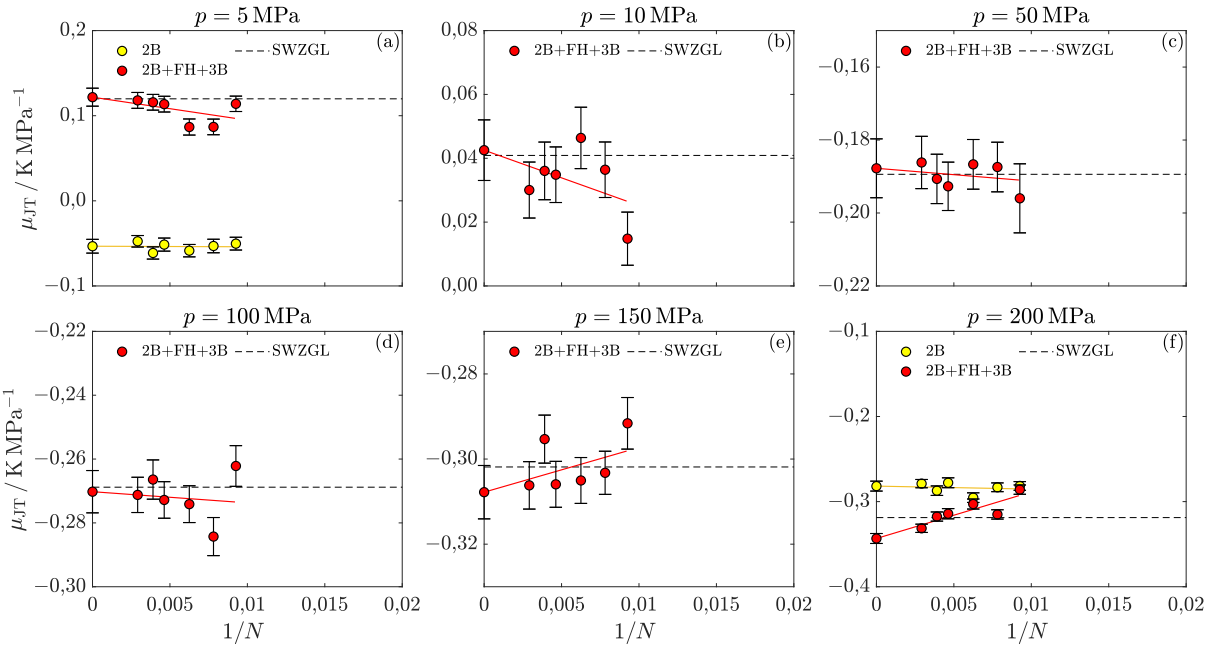


Abb. G.109: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

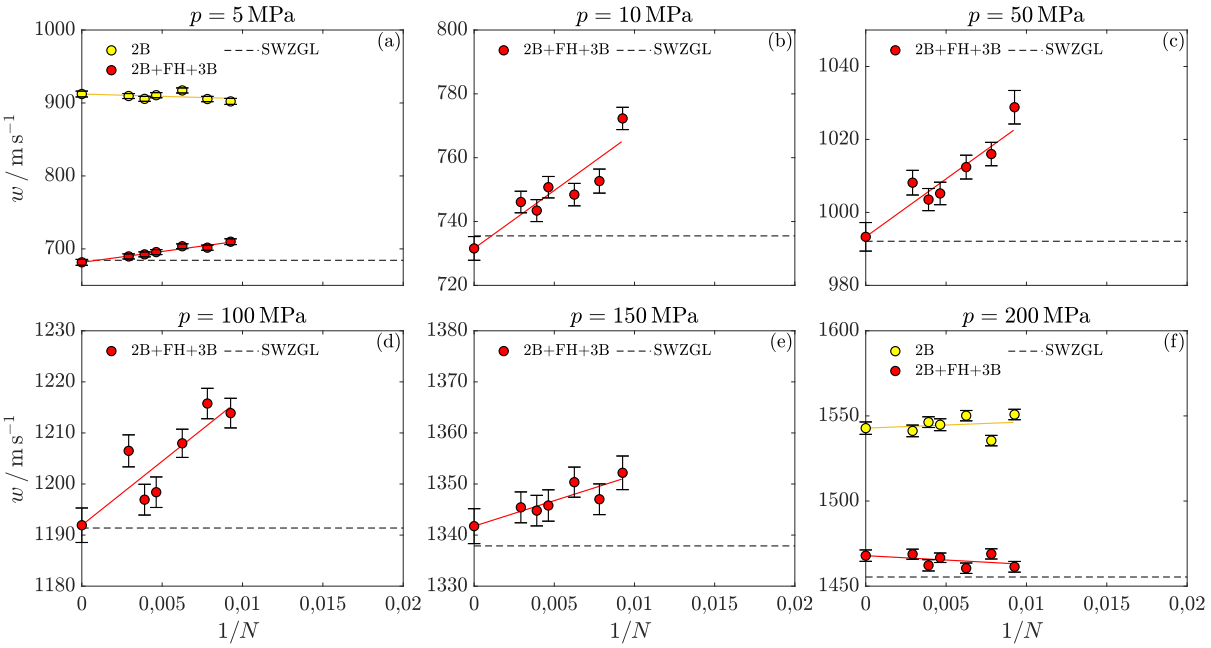


Abb. G.110: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Kohlendioxid bei 260 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

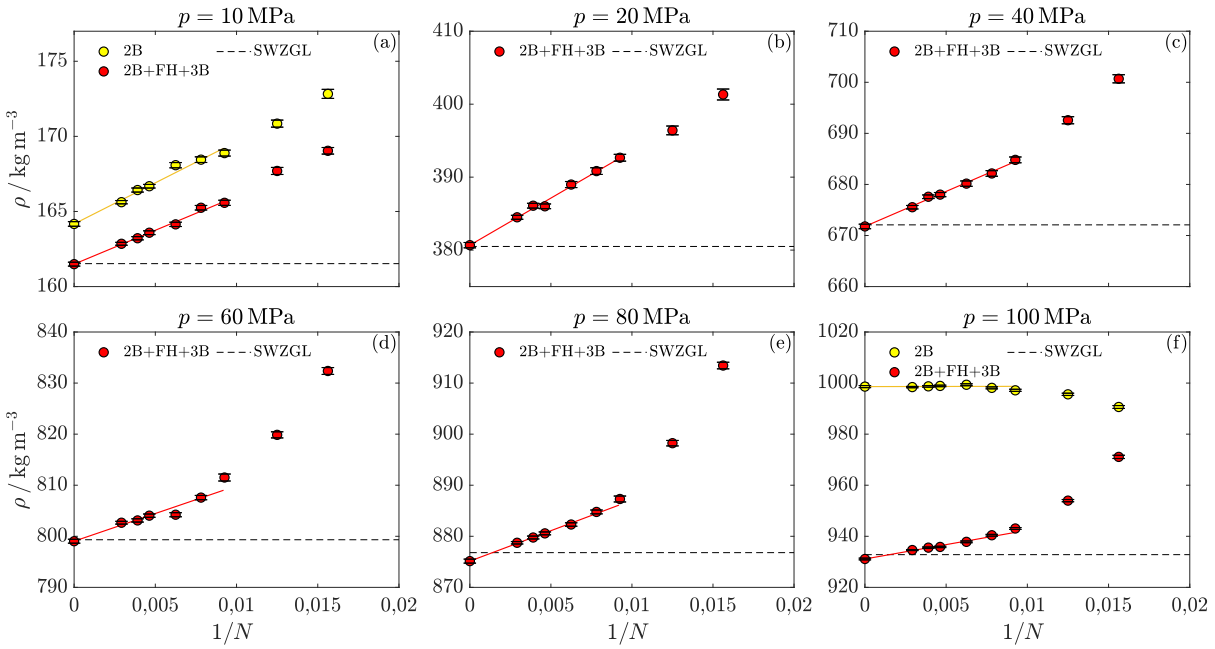


Abb. G.111: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Dichte ρ von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

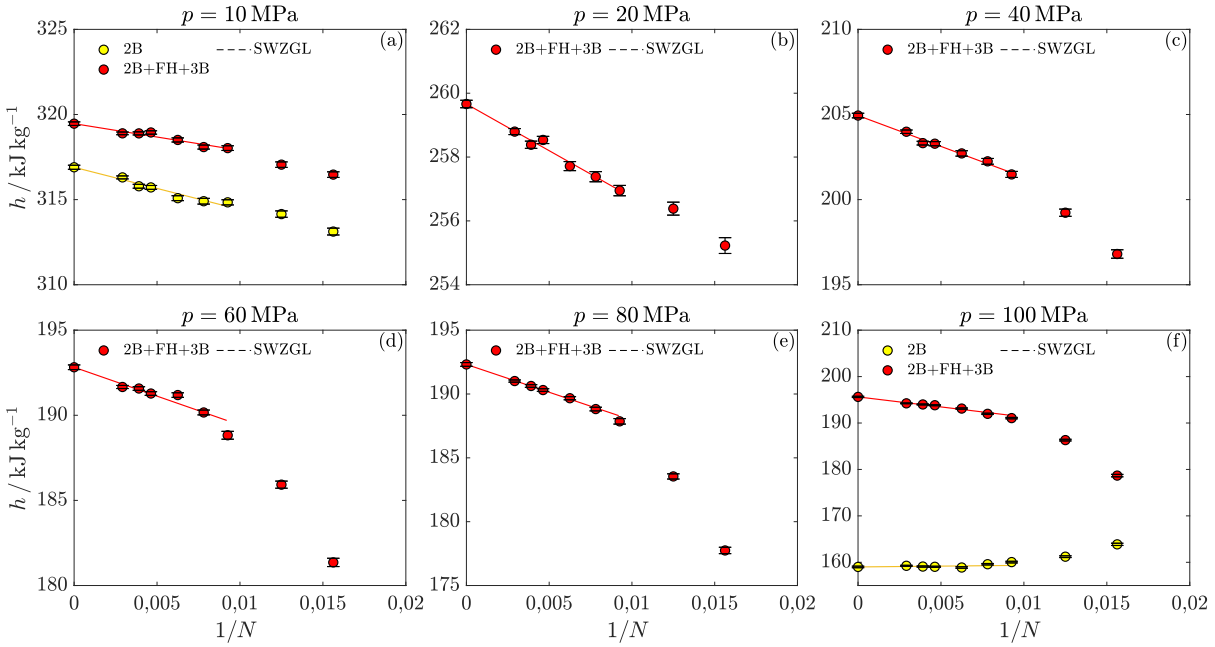


Abb. G.112: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische Enthalpie h von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

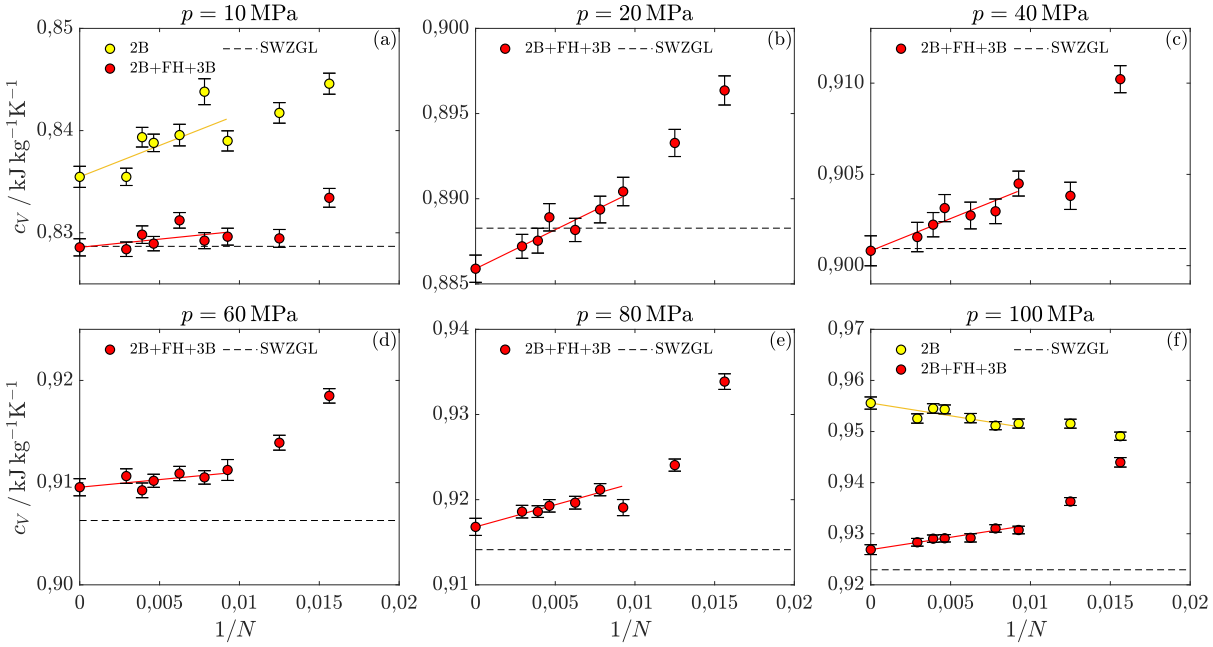


Abb. G.113: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isochore Wärmekapazität c_V von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

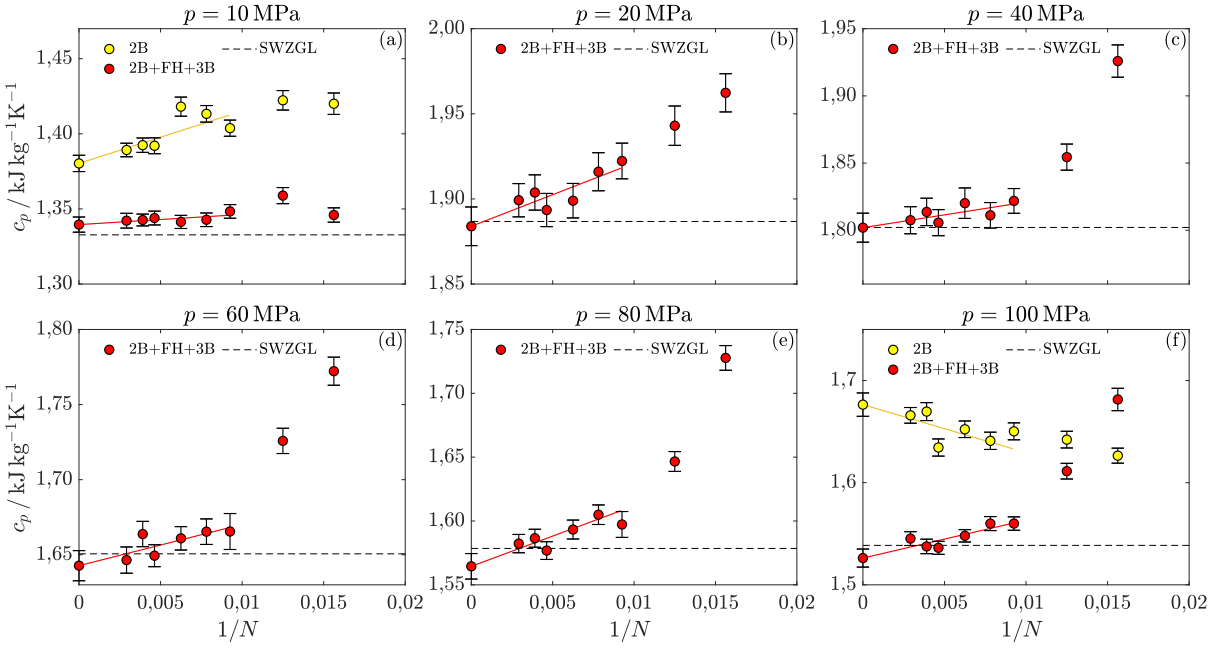


Abb. G.114: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

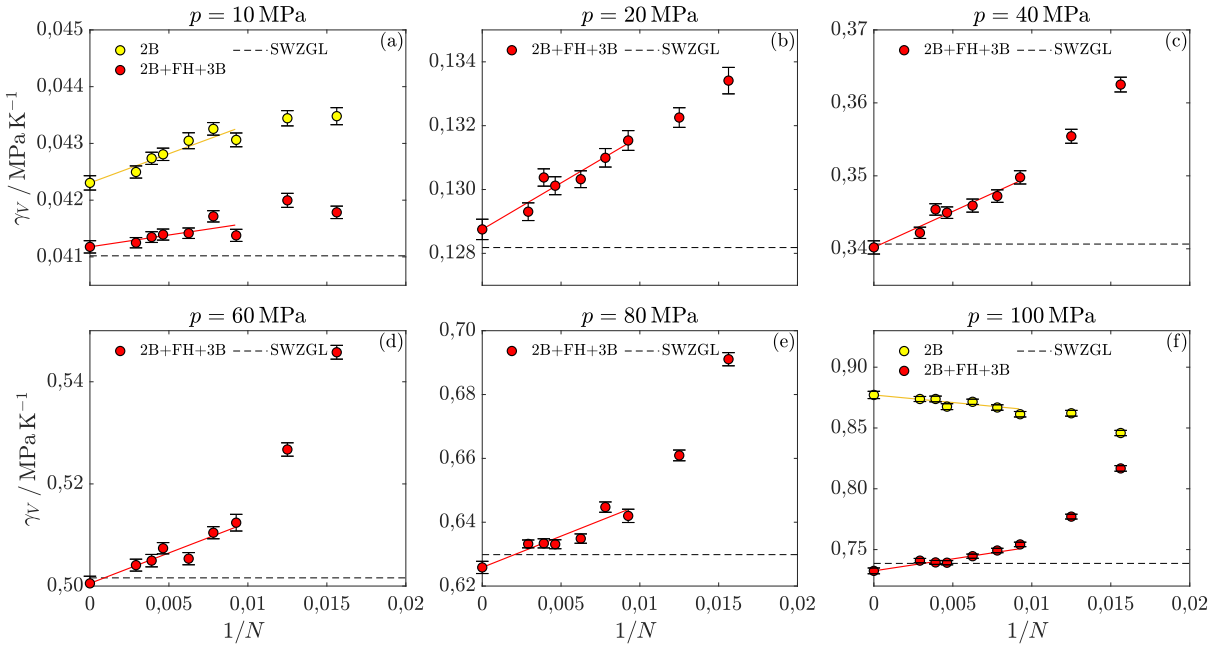


Abb. G.115: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Druckkoeffizienten γ_V von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

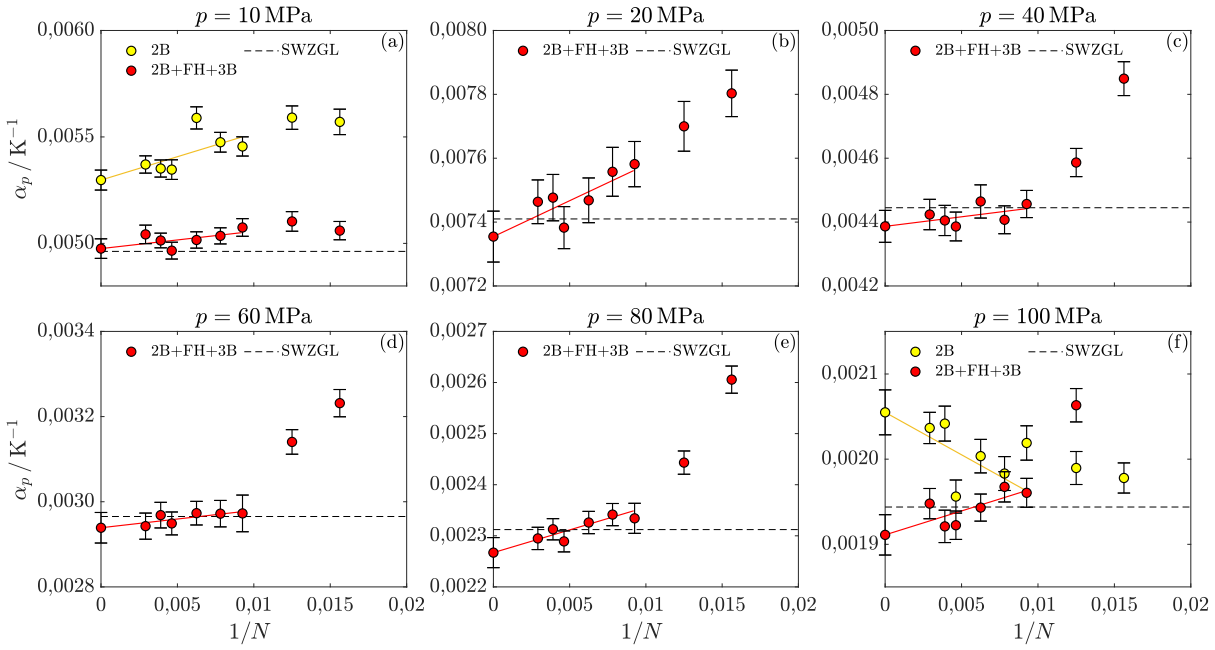


Abb. G.116: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

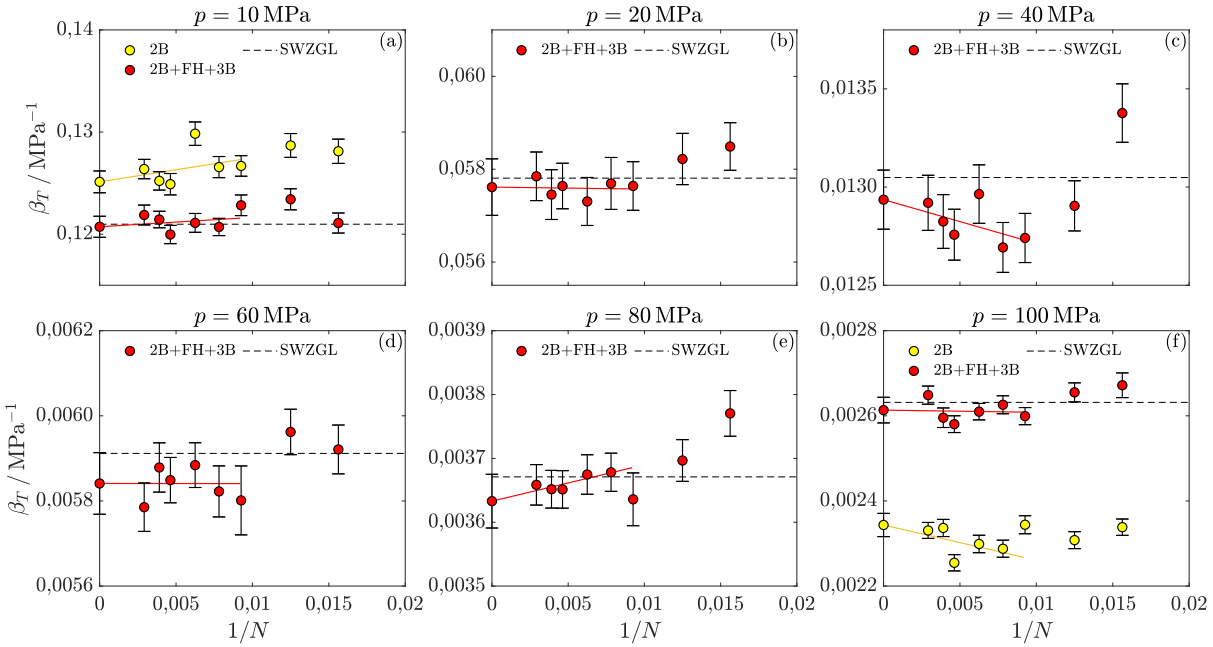


Abb. G.117: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isotherme Kompressibilität β_T von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

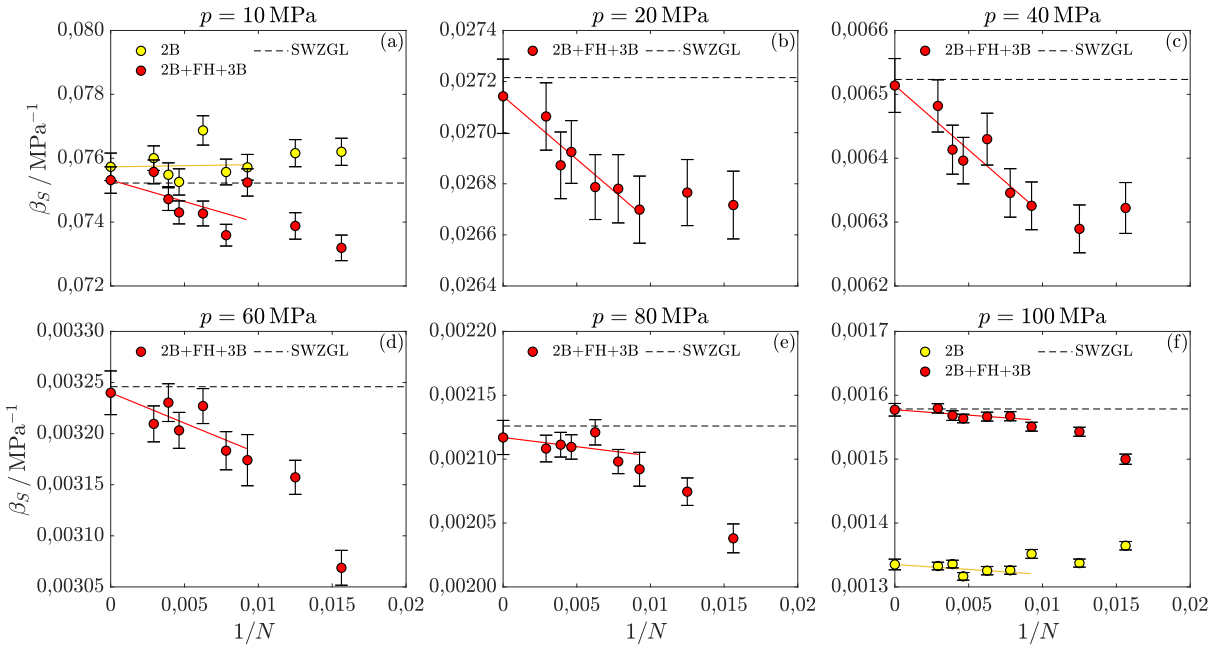


Abb. G.118: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die isentrope Kompressibilität β_S von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

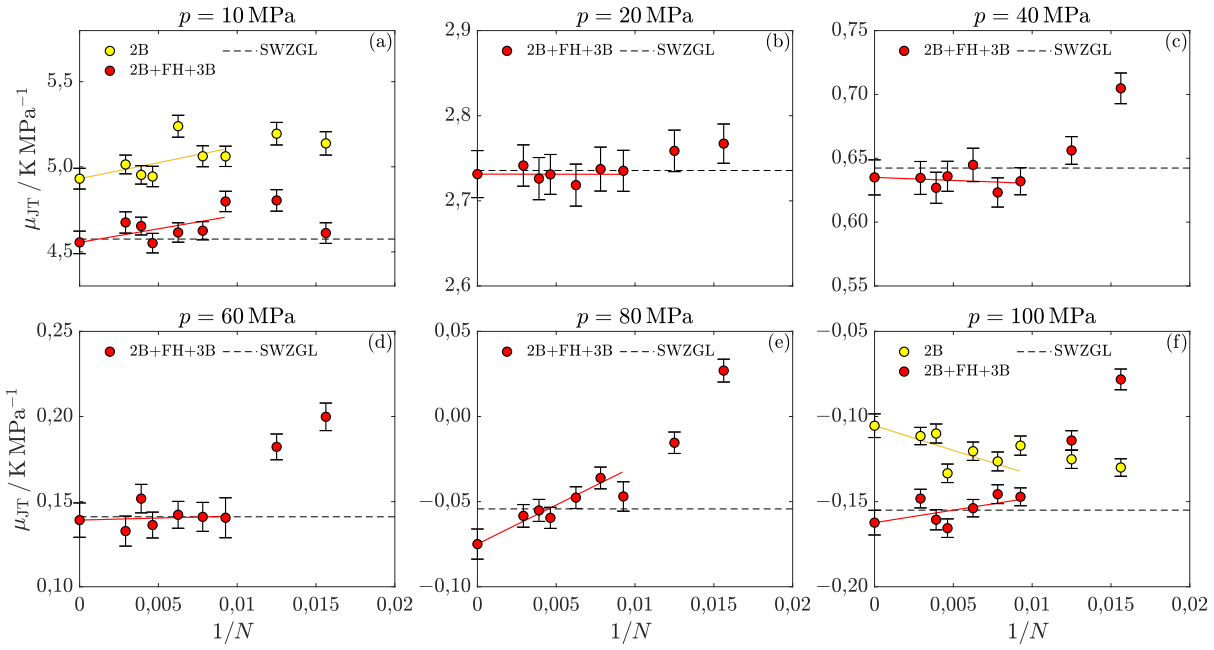


Abb. G.119: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für den Joule−Thomson-Koeffizienten μ_{JT} von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

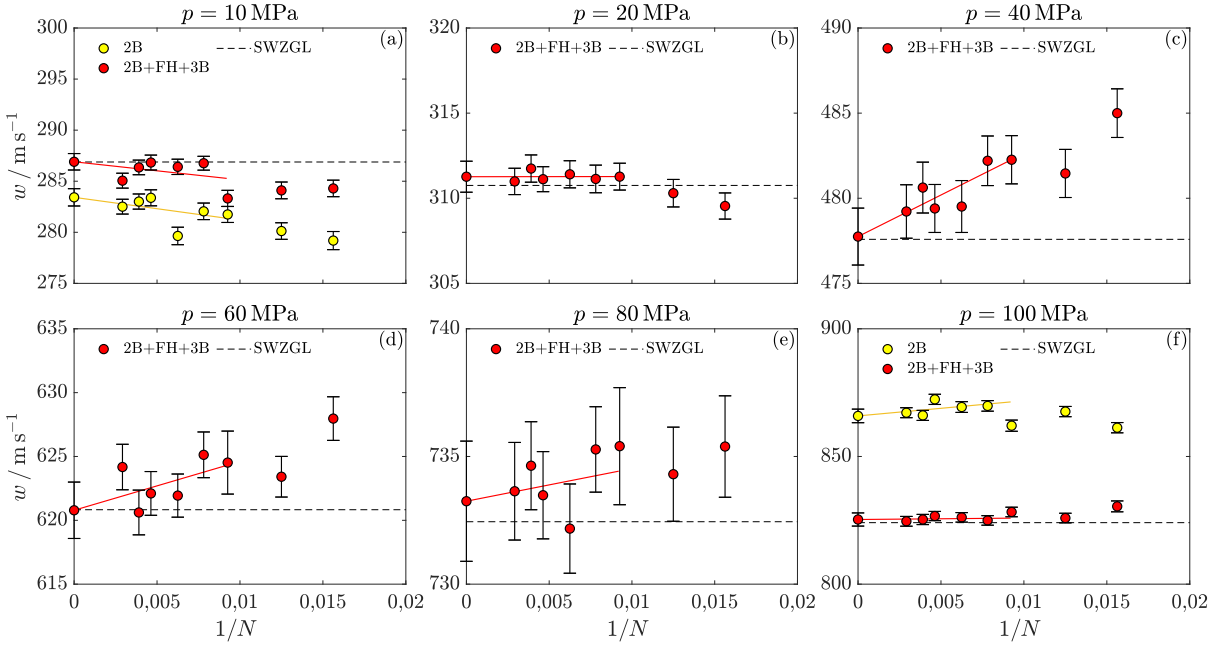


Abb. G.120: Simulationsergebnisse, Regressionsgeraden und extrapolierte Werte im thermodynamischen Limit für die Schallgeschwindigkeit w von Kohlendioxid bei 400 K für verschiedene Drücke als Funktion der inversen Teilchenzahl für die Modelle 2B und 2B+FH+3B.

H Numerische Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen

Tab. H.1: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Krypton im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 200 K im Flüssigkeitsgebiet und 420 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

				$T = 200$ K			
p / MPa	10	20	30	40	50	70	100
ρ / kg m^{-3}	1743,3(5)	1904,49(33)	2003,98(26)	2078,69(23)	2139,60(21)	2236,20(19)	2346,38(16)
h / kJ kg^{-1}	−30,628(20)	−31,510(14)	−30,539(12)	−28,865(12)	−26,818(11)	−22,076(11)	−14,172(10)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,208 35(15)	0,209 22(9)	0,212 88(9)	0,216 66(9)	0,220 52(10)	0,227 55(11)	0,236 80(14)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,7140(35)	0,5670(20)	0,5177(17)	0,4900(15)	0,4740(14)	0,4549(13)	0,4385(12)
γ_V / MPa K^{-1}	0,5742(8)	0,7379(7)	0,8523(7)	0,9429(8)	1,0229(10)	1,1554(12)	1,3156(17)
α_p / K^{-1}	0,007 67(5)	0,004 612(25)	0,003 584(18)	0,003 014(14)	0,002 651(12)	0,002 201(10)	0,001 799(8)
β_T / MPa^{-1}	0,013 34(10)	0,006 247(34)	0,004 202(20)	0,003 196(14)	0,002 592(10)	0,001 905 5(7)	0,001 367 6(46)
β_S / MPa^{-1}	0,003 900(15)	0,002 308(5)	0,001 728 9(33)	0,001 413 8(24)	0,001 206 6(19)	0,000 953 3(14)	0,000 738 6(10)
w / m s^{-1}	383,5(7)	476,9(5)	537,2(5)	583,25(48)	622,32(48)	684,82(49)	759,5(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	0,429(7)	−0,072(5)	−0,2730(44)	−0,3897(40)	−0,4630(38)	−0,5500(35)	−0,6220(32)
				$T = 420$ K			
p / MPa	10	20	30	40	50	70	100
ρ/kg m^{-3}	250,266(31)	505,40(8)	738,27(13)	933,99(16)	1093,08(17)	1331,88(17)	1573,21(16)
h/kJ kg^{-1}	93,567(6)	84,534(10)	77,969(11)	73,883(12)	71,760(13)	71,124(13)	74,821(12)
c_V/kJ (kg K)$^{-1}$	0,155 976(10)	0,161 634(15)	0,165 726(20)	0,168 827(23)	0,171 487(25)	0,176 242(29)	0,182 738(26)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,300 82(31)	0,349 02(5)	0,3792(7)	0,3894(8)	0,3911(7)	0,3839(7)	0,3728(7)
γ_V/MPa K^{-1}	0,028 977(7)	0,067 805(21)	0,113 360(43)	0,161 27(6)	0,208 54(9)	0,296 87(13)	0,412 03(20)
α_p/K^{-1}	0,002 978(6)	0,003 326(9)	0,003 308(10)	0,003 041(10)	0,002 740(9)	0,002 218(7)	0,001 728(5)
β_T / MPa^{-1}	0,102 78(21)	0,049 05(13)	0,029 18(9)	0,018 86(6)	0,013 141(41)	0,007 470(24)	0,004 193(12)
β_S/MPa^{-1}	0,053 29(5)	0,022 717(28)	0,012 764(17)	0,008 176(11)	0,005 762(8)	0,003 430(49)	0,002 055 3(27)
w / m s^{-1}	273,82(15)	295,12(18)	325,78(22)	361,91(25)	398,52(28)	467,88(33)	556,16(37)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	3,333(31)	2,250(18)	1,396(13)	0,762(10)	0,353(8)	−0,134(6)	−0,4678(47)

Tab. H.2: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Krypton im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 200 K im Flüssigkeitsgebiet und 420 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

				$T = 200$ K			
p / MPa	10	20	30	40	50	70	100
ρ / kg m^{-3}	1747,5(5)	1907,75(33)	2006,95(26)	2081,46(23)	2141,47(21)	2238,71(18)	2348,68(16)
h / kJ kg^{-1}	−30,840(20)	−31,693(14)	−30,717(13)	−29,040(11)	−26,958(11)	−22,259(11)	−14,357(10)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,209 14(15)	0,209 88(9)	0,213 49(9)	0,217 42(9)	0,221 25(10)	0,228 28(11)	0,237 59(13)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,7150(35)	0,5722(21)	0,5213(17)	0,4926(15)	0,4771(14)	0,4561(13)	0,4413(12)
γ_V / MPa K^{-1}	0,5780(8)	0,7424(7)	0,8564(7)	0,9478(8)	1,0276(10)	1,1606(12)	1,3219(16)
α_p / K^{-1}	0,007 65(6)	0,004 653(26)	0,003 613(18)	0,003 022(14)	0,002 666(12)	0,002 199(10)	0,001 809(8)
β_T / MPa^{-1}	0,013 23(10)	0,006 263(35)	0,004 210(20)	0,003 188(14)	0,002 594(10)	0,001 895(7)	0,001 368 4(46)
β_S / MPa^{-1}	0,003 871(15)	0,002 300(5)	0,001 725 0(33)	0,001 408 0(24)	0,001 204 2(18)	0,000 948 5(14)	0,000 737 0(10)
w / m s^{-1}	384,4(7)	477,3(6)	537,4(5)	584,08(49)	622,71(48)	686,2(5)	760,0(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	0,426(7)	−0,063(5)	−0,2661(44)	−0,3858(49)	−0,4565(38)	−0,5486(34)	−0,6156(32)
				$T = 420$ K			
p / MPa	10	20	30	40	50	70	100
ρ / kg m^{-3}	250,273(37)	505,53(7)	738,39(10)	934,30(14)	1093,60(15)	1332,31(15)	1573,88(13)
h / kJ kg^{-1}	93,557(7)	84,530(7)	77,948(9)	73,844(10)	71,707(11)	71,072(11)	74,748(10)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,156 009(10)	0,161 676(12)	0,165 793(10)	0,168 922(22)	0,171 584(18)	0,176 329(24)	0,182 893(25)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,300 93(29)	0,349 46(30)	0,3793(7)	0,3897(7)	0,3913(7)	0,3836(6)	0,3727(7)
γ_V / MPa K^{-1}	0,028 983(6)	0,067 837(24)	0,113 414(38)	0,161 470(47)	0,208 85(6)	0,297 07(12)	0,412 58(22)
α_p / K^{-1}	0,002 980(6)	0,003 332 1(48)	0,003 310(11)	0,003 039(10)	0,002 740(9)	0,002 215(7)	0,001 724(5)
β_T / MPa^{-1}	0,102 81(21)	0,049 12(7)	0,029 20(9)	0,018 85(6)	0,013 124(40)	0,007 459(23)	0,004 176(11)
β_S / MPa^{-1}	0,053 30(6)	0,022 722(20)	0,012 752(18)	0,008 172(11)	0,005 754(6)	0,003 429(7)	0,002 049 8(23)
w / m s^{-1}	273,78(16)	295,05(12)	325,88(25)	361,97(14)	398,67(26)	467,97(30)	556,84(22)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	3,339(30)	2,261(10)	1,390(14)	0,767(6)	0,352(8)	−0,136(6)	−0,4708(45)

Tab. H.3: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Krypton im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 200 K im Flüssigkeitsgebiet und 420 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

				$T = 200$ K			
p / MPa	10	20	30	40	50	70	100
ρ / kg m^{-3}	1989,49(42)	2094,64(31)	2169,67(26)	2230,20(23)	2280,13(21)	2362,89(19)	2460,75(17)
h / kJ kg^{-1}	−44,383(18)	−43,951(15)	−42,576(13)	−40,787(13)	−38,701(12)	−33,980(12)	−26,350(12)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,216 93(12)	0,220 46(10)	0,224 52(11)	0,228 54(11)	0,232 25(12)	0,239 14(14)	0,248 25(17)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,6610(29)	0,5812(22)	0,5392(19)	0,5159(17)	0,5014(16)	0,4801(15)	0,4624(14)
γ_V / MPa K^{-1}	0,8185(9)	0,9564(9)	1,0592(10)	1,1454(11)	1,2214(13)	1,3499(16)	1,5056(21)
α_p / K^{-1}	0,005 395(35)	0,003 950(11)	0,003 225(17)	0,002 798(14)	0,002 513(13)	0,002 111(10)	0,001 751(9)
β_T / MPa^{-1}	0,006 586(45)	0,004 130(23)	0,003 045(15)	0,002 442(27)	0,002 057(9)	0,001 564(6)	0,001 163 4(42)
β_S / MPa^{-1}	0,002 163(7)	0,001 568(34)	0,001 269 5(24)	0,001 083 0(18)	0,000 953 4(15)	0,000 779 0(11)	0,000 624 6(9)
w / m s^{-1}	481,9(7)	551,6(6)	602,5(5)	643,4(5)	678,0(5)	736,9(5)	806,5(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	0,0603(5)	−0,1724(44)	−0,3032(40)	−0,3825(37)	−0,4345(37)	−0,5089(33)	−0,5705(32)
				$T = 420$ K			
p / MPa	10	20	30	40	50	70	100
ρ / kg m^{-3}	251,043(31)	511,76(8)	755,13(15)	962,87(15)	1132,14(18)	1382,84(16)	1631,96(22)
h / kJ kg^{-1}	93,321(6)	83,495(9)	75,847(11)	70,652(10)	67,595(14)	65,665(11)	68,103(12)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,156 246(10)	0,162 447(14)	0,167 115(25)	0,170 599(26)	0,173 477(30)	0,178 516(31)	0,185 335(37)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,303 02(25)	0,358 69(46)	0,3968(6)	0,4137(5)	0,4168(5)	0,4092(9)	0,3951(8)
γ_V / MPa K^{-1}	0,029 111(7)	0,069 052(18)	0,117 35(5)	0,169 42(7)	0,221 39(10)	0,318 33(15)	0,444 42(23)
α_p / K^{-1}	0,003 013 9(49)	0,003 463(8)	0,003 518(8)	0,003 290(7)	0,002 962(6)	0,002 386(8)	0,001 834(6)
β_T / MPa^{-1}	0,103 53(16)	0,050 15(11)	0,029 98(6)	0,019 42(36)	0,013 382(29)	0,007 495(25)	0,004 127(13)
β_S / MPa^{-1}	0,053 388(39)	0,022 714(22)	0,012 630(11)	0,008 013(7)	0,005 571(6)	0,003 269 9(49)	0,001 935 8(22)
w / m s^{-1}	273,12(10)	293,29(16)	323,84(18)	360,01(17)	398,28(29)	470,28(34)	562,59(38)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	3,494(24)	2,476(15)	1,593(8)	0,959(6)	0,517(5)	0,004(6)	−0,3557(36)

Tab. H.4: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang den Isothermen 100 K und 120 K im Flüssigkeitsgebiet berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 100$ K			
p / MPa	1	10	20	30	50	68
ρ / kg m^{-3}	1316,52(20)	1349,35(19)	1379,40(17)	1405,29(16)	1448,22(15)	1480,45(14)
h / kJ kg^{-1}	−103,576(23)	−100,073(23)	−95,784(22)	−91,285(22)	−81,808(23)	−72,992(25)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,4993(5)	0,5101(5)	0,5205(6)	0,5301(7)	0,5465(8)	0,5597(10)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,149(7)	1,101(7)	1,065(6)	1,037(6)	0,997(6)	0,975(6)
γ_V / MPa K^{-1}	1,6682(32)	1,8054(38)	1,9290(45)	2,035(5)	2,207(7)	2,340(8)
α_p / K^{-1}	0,005 130(48)	0,004 419(39)	0,003 895(34)	0,003 504(30)	0,002 957(26)	0,002 624(25)
β_T / MPa^{-1}	0,003 075(25)	0,002 447(18)	0,002 020(14)	0,001 722(11)	0,001 339(8)	0,001 121(7)
β_S / MPa^{-1}	0,001 336 6(38)	0,001 133 6(28)	0,000 987 0(23)	0,000 879 7(20)	0,000 734 2(16)	0,000 643 5(14)
w / m s^{-1}	753,7(10)	808,3(10)	856,8(10)	899,1(10)	969,5(10)	1024,2(11)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,322(5)	−0,375(5)	−0,4152(49)	−0,4453(47)	−0,4876(48)	−0,5118(48)
			$T = 120$ K			
p / MPa	2	10	50	100	130	160
ρ / kg m^{-3}	1169,30(31)	1221,94(22)	1362,92(14)	1460,61(13)	1504,17(12)	1540,49(14)
h / kJ kg^{-1}	−78,763(30)	−77,340(25)	−61,760(21)	−37,854(23)	−22,932(25)	−7,602(29)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,458 77(41)	0,465 82(35)	0,504 14(49)	0,5405(7)	0,5572(9)	0,5733(13)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,314(9)	1,168(7)	0,9872(48)	0,9402(47)	0,9246(49)	0,916(6)
γ_V / MPa K^{-1}	1,0999(18)	1,2625(19)	1,7404(36)	2,108(6)	2,276(7)	2,420(11)
α_p / K^{-1}	0,007 58(8)	0,005 67(5)	0,003 154(23)	0,002 308(18)	0,002 025(16)	0,001 817(18)
β_T / MPa^{-1}	0,006 89(7)	0,004 488(38)	0,001 812(11)	0,001 095(6)	0,000 889 8(44)	0,000 750 8(48)
β_S / MPa^{-1}	0,002 410(11)	0,001 791(6)	0,000 925 6(20)	0,000 629 6(13)	0,000 536 2(11)	0,000 470 0(12)
w / m s^{-1}	595,8(12)	676,0(10)	890,3(10)	1042,6(11)	1113,3(11)	1175,2(15)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,059(7)	−0,224(6)	−0,4618(45)	−0,5263(43)	−0,5441(40)	−0,554(5)

Tab. H.5: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der kritischen Isothermen 150,69 K und der überkritischen Isothermen 200 K berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 150{,}69$ K			
p / MPa	4,5	4,8	4,863	4,9	5,0	5,5
ρ / kg m^{-3}	239,1(15)	358(20)	505(19)	610,5(49)	704,8(48)	798,6(17)
h / kJ kg^{-1}	33,90(22)	16,7(21)	0,6(20)	−8,9(5)	−18,70(46)	−26,65(15)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,5455(18)	1,623(15)	1,66(6)	1,440(15)	0,784(40)	0,4579(34)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	3,746(49)	44,2(13)	48,4(12)	39,9(12)	13,32(31)	3,57(8)
γ_V / MPa K^{-1}	0,0776(8)	0,1625(26)	0,1799(31)	0,190(22)	0,258(10)	0,3825(24)
α_p / K^{-1}	0,065 65(10)	0,692(23)	0,871(23)	0,764(22)	0,243(6)	0,0424(13)
β_T / MPa^{-1}	0,736(9)	4,48(14)	4,87(13)	3,96(13)	1,058(34)	0,1064(48)
β_S / MPa^{-1}	0,107 11(35)	0,1693(20)	0,1568(21)	0,1430(21)	0,046(6)	0,013 15(40)
w / m s^{-1}	195,6(9)	117,1(19)	110,5(23)	110,8(25)	134,2(34)	287,2(24)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	8,915(47)	5,80(6)	5,24(6)	4,95(6)	3,83(7)	1,898(27)
			$T = 200$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	337,55(13)	698,84(23)	956,58(15)	1074,31(11)	1152,44(10)	1211,99(9)
h / kJ kg^{-1}	57,578(22)	24,467(31)	15,071(20)	18,831(17)	25,806(16)	34,096(16)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,380 60(17)	0,391 95(17)	0,401 08(11)	0,415 28(12)	0,428 53(14)	0,440 74(16)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,2107(39)	1,3193(47)	1,0110(26)	0,9215(22)	0,8793(19)	0,8559(18)
γ_V / MPa K^{-1}	0,103 21(8)	0,311 10(26)	0,600 35(40)	0,7935(5)	0,9442(7)	1,0725(9)
α_p / K^{-1}	0,013 57(6)	0,010 41(5)	0,004 859(21)	0,003 426(13)	0,002 751(10)	0,002 346(8)
β_T / MPa^{-1}	0,1315(5)	0,033 47(18)	0,008 091(33)	0,004 317(16)	0,002 914(10)	0,002 188(7)
β_S / MPa^{-1}	0,041 33(7)	0,009 945(22)	0,003 210(6)	0,001 945 7(29)	0,001 420 2(20)	0,001 126 5(15)
w / m s^{-1}	267,83(22)	379,39(41)	570,64(47)	691,67(48)	781,6(5)	855,8(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	4,197(16)	1,175(7)	−0,029 17(45)	−0,3179(35)	−0,4438(29)	−0,5116(26)

Tab. H.6: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang den Isothermen 250 K und 300 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 250$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	216,466(40)	447,37(11)	748,58(13)	904,57(11)	1004,88(10)	1078,84(9)
h / kJ kg^{-1}	103,314(12)	81,167(19)	64,066(19)	63,760(19)	68,750(18)	75,941(17)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,341 39(7)	0,359 42(7)	0,374 32(7)	0,386 69(8)	0,398 38(9)	0,409 26(10)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,7554(12)	0,9498(22)	0,9349(23)	0,8701(18)	0,8361(16)	0,8146(15)
γ_V / MPa K^{-1}	0,057 323(26)	0,149 49(8)	0,350 11(18)	0,512 83(25)	0,646 17(34)	0,760 52(45)
α_p / K^{-1}	0,006 252(16)	0,007 067(24)	0,004 795(17)	0,003 410(12)	0,002 723(9)	0,002 301(7)
β_T / MPa^{-1}	0,109 04(29)	0,047 27(16)	0,013 70(5)	0,006 650(22)	0,004 214(13)	0,003 025(9)
β_S / MPa^{-1}	0,049 28(6)	0,017 889(25)	0,005 483(8)	0,002 955 4(41)	0,002 007 6(27)	0,001 519 6(21)
w / m s^{-1}	306,16(20)	353,49(24)	493,62(37)	611,67(42)	704,056(46)	781,0(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	3,469(20)	1,805(10)	0,284(6)	−0,1874(41)	−0,3800(35)	−0,4833(32)
			$T = 300$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	167,592(25)	335,81(5)	599,97(10)	766,90(10)	880,28(10)	964,26(9)
h / kJ kg^{-1}	137,977(11)	123,166(14)	108,067(19)	105,915(18)	109,447(18)	115,745(17)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,329 051(46)	0,341 642(33)	0,357 16(5)	0,368 69(6)	0,379 20(7)	0,388 80(8)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,6478(7)	0,7581(12)	0,8251(15)	0,8111(14)	0,7896(14)	0,7760(13)
γ_V / MPa K^{-1}	0,041 665(15)	0,098 808(31)	0,232 44(9)	0,358 76(15)	0,469 95(21)	0,568 42(28)
α_p / K^{-1}	0,004 272(9)	0,004 717(13)	0,004 026(13)	0,003 152(10)	0,002 562(8)	0,002 189(7)
β_T / MPa^{-1}	0,102 54(23)	0,047 74(12)	0,017 32(5)	0,008 785(26)	0,005 452(16)	0,003 851(11)
β_S / MPa^{-1}	0,052 08(6)	0,021 516(25)	0,007 497(10)	0,003 993(5)	0,002 618 2(34)	0,001 929 7(25)
w / m s^{-1}	338,42(20)	372,02(22)	471,53(32)	571,46(37)	658,73(43)	733,13(47)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	2,596(23)	1,631(12)	0,420(7)	−0,0875(49)	−0,3328(40)	−0,4588(35)

Tab. H.7: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang den Isothermen 100 K und 120 K im Flüssigkeitsgebiet berechnet mit dem Modell 2B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 100$ K			
p / MPa	1	10	20	30	50	68
ρ / kg m^{-3}	1419,35(19)	1444,00(19)	1466,66(20)	1487,76(21)	1523,93(20)	1551,94(23)
h / kJ kg^{-1}	−121,879(26)	−118,162(26)	−113,623(30)	−109,130(32)	−99,795(34)	−91,149(43)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,5415(6)	0,5514(7)	0,5618(10)	0,5705(10)	0,5869(12)	0,5997(18)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,172(8)	1,133(7)	1,100(9)	1,086(9)	1,053(8)	1,040(11)
γ_V / MPa K^{-1}	2,084(5)	2,195(6)	2,293(8)	2,391(9)	2,554(11)	2,690(17)
α_p / K^{-1}	0,004 295(42)	0,003 833(37)	0,003 441(40)	0,003 206(38)	0,002 783(33)	0,002 543(39)
β_T / MPa^{-1}	0,002 061(16)	0,001 746(13)	0,001 501(13)	0,001 341(11)	0,001 090(9)	0,000 945(9)
β_S / MPa^{-1}	0,000 952 9(24)	0,000 849 6(20)	0,000 766 7(21)	0,000 704 5(19)	0,000 606 9(16)	0,000 545 5(18)
w / m s^{-1}	859,6(11)	902,5(11)	942,9(13)	976,7(13)	1039,7(14)	1086,7(18)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,3427(49)	−0,3766(48)	−0,407(6)	−0,420(6)	−0,450(6)	−0,462(8)
			$T = 120$ K			
p / MPa	2	10	50	100	130	160
ρ / kg m^{-3}	1289,17(25)	1325,20(21)	1440,26(20)	1525,99(14)	1564,97(16)	1599,06(16)
h / kJ kg^{-1}	−97,240(29)	−94,971(27)	−79,608(31)	−55,737(26)	−41,061(35)	−26,342(34)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,489 10(42)	0,497 77(44)	0,5358(6)	0,5706(9)	0,5863(12)	0,6023(15)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,281(8)	1,1898(72)	1,039(6)	0,987(5)	0,9648(7)	0,963(7)
γ_V / MPa K^{-1}	1,4603(23)	1,5903(27)	2,037(5)	2,373(7)	2,521(11)	2,677(13)
α_p / K^{-1}	0,005 83(5)	0,004 807(41)	0,003 07(25)	0,002 233(19)	0,001 959(20)	0,001 793(20)
β_T / MPa^{-1}	0,003 99(35)	0,003 025(24)	0,001 496(10)	0,000 941(5)	0,000 78(5)	0,000 670 0(46)
β_S / MPa^{-1}	0,001 524 3(47)	0,001 266 3(34)	0,000 758 6(17)	0,000 543 9(11)	0,000 472 3(12)	0,000 419 2(11)
w / m s^{-1}	713,2(11)	771,8(10)	955,3(10)	1097,4(11)	1163,1(15)	1221,3(16)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,182(5)	−0,2679(49)	−0,4177(45)	−0,4857(41)	−0,506(5)	−0,510(5)

Tab. H.8: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der kritischen Isothermen 150,69 K und der überkritischen Isothermen 200 K berechnet mit dem Modell 2B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 150{,}69$ K			
p / MPa	4,5	4,8	4,863	4,9	5,0	5,5
ρ / kg m^{-3}	998,7(13)	1006,5(5)	1007,6(5)	1009,37(49)	1011,31(49)	1021,82(45)
h / kJ kg^{-1}	−50,95(12)	−51,40(5)	−51,45(5)	−51,59(5)	−51,685(48)	−52,245(45)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,4291(11)	0,4417(9)	0,4415(9)	0,4414(8)	0,4431(8)	0,4467(6)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	2,054(29)	2,033(18)	2,013(18)	1,986(16)	1,986(15)	1,891(13)
γ_V / MPa K^{-1}	0,7168(26)	0,6893(18)	0,6957(17)	0,6892(16)	0,6916(16)	0,7043(15)
α_p / K^{-1}	0,015 62(34)	0,015 69(22)	0,015 38(21)	0,015 04(20)	0,015 05(20)	0,013 96(15)
β_T / MPa^{-1}	0,0246(6)	0,023 55(46)	0,022 86(42)	0,022 05(40)	0,022 09(37)	0,020 01(28)
β_S / MPa^{-1}	0,005 09(7)	0,005 10(5)	0,005 049(49)	0,004 971(48)	0,004 953(45)	0,004 736(34)
w / m s^{-1}	477,5(21)	453,5(14)	458,6(14)	453,2(14)	453,5(14)	458,9(13)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	0,604(15)	0,651(9)	0,633(9)	0,629(8)	0,625(8)	0,568(7)
			$T = 200$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	354,21(16)	769,84(29)	1020,97(15)	1133,52(12)	1208,59(11)	1265,67(10)
h / kJ kg^{-1}	53,519(29)	12,885(36)	2,648(23)	5,820(18)	12,205(18)	19,998(17)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,393 23(26)	0,404 70(23)	0,413 26(12)	0,427 95(13)	0,441 87(15)	0,454 34(17)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,405(6)	1,520(6)	1,0936(32)	0,9841(25)	0,9353(22)	0,9057(21)
γ_V / MPa K^{-1}	0,111 05(10)	0,371 12(38)	0,692 90(44)	0,8982(6)	1,0576(8)	1,1901(10)
α_p / K^{-1}	0,016 14(8)	0,011 57(6)	0,005 012(22)	0,003 509(14)	0,002 821(11)	0,002 401(9)
β_T / MPa^{-1}	0,1456(7)	0,031 17(18)	0,007 232(29)	0,003 906 6(14)	0,002 667(9)	0,002 017(7)
β_S / MPa^{-1}	0,040 68(7)	0,008 30(22)	0,002 733 4(48)	0,001 699 2(25)	0,001 260 2(17)	0,001 011 7(13)
w / m s^{-1}	263,48(22)	395,7(5)	598,6(5)	720,5(5)	810,2(5)	883,6(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	4,481(14)	1,123(7)	0,0022(40)	−0,2672(34)	−0,3855(29)	−0,4533(28)

Tab. H.9: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang den Isothermen 250 K und 300 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 250$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	218,588(43)	463,12(12)	786,18(15)	946,48(13)	1048,03(11)	1122,05(10)
h / kJ kg^{-1}	102,334(13)	77,157(21)	55,815(23)	53,882(21)	57,780(19)	64,160(18)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,343 58(8)	0,365 10(9)	0,381 19(9)	0,394 17(9)	0,406 41(10)	0,417 79(12)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,7739(12)	1,0290(27)	1,0140(26)	0,9361(21)	0,8899(18)	0,8621(17)
γ_V / MPa K^{-1}	0,058 212(28)	0,157 59(9)	0,382 68(22)	0,561 60(29)	0,706 52(40)	0,8287(5)
α_p / K^{-1}	0,006 463(18)	0,007 804(29)	0,005 199(20)	0,003 653(14)	0,002 868(10)	0,002 406(8)
β_T / MPa^{-1}	0,111 03(31)	0,049 53(18)	0,013 59(5)	0,006 505(23)	0,004 059(13)	0,002 903(9)
β_S / MPa^{-1}	0,049 29(6)	0,017 573(27)	0,005 109(9)	0,002 738 9(40)	0,001 854 2(25)	0,001 407 3(18)
w / m s^{-1}	304,65(20)	350,56(26)	499,04(34)	621,10(46)	717,37(49)	795,8(5)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	3,640(20)	1,996(10)	0,376(6)	−0,0979(41)	−0,3034(33)	−0,4118(28)
			$T = 300$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	168,260(25)	340,53(6)	618,34(11)	793,71(11)	910,90(10)	997,20(10)
h / kJ kg^{-1}	137,493(12)	121,358(15)	103,018(21)	98,698(21)	100,867(20)	106,071(20)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,329 80(5)	0,343 796(37)	0,360 97(6)	0,373 17(6)	0,384 13(7)	0,394 28(8)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,6535(8)	0,7827(13)	0,8747(18)	0,8585(17)	0,8330(16)	0,8166(15)
γ_V / MPa K^{-1}	0,041 923(15)	0,100 878(35)	0,244 19(11)	0,381 49(17)	0,501 88(23)	0,608 09(31)
α_p / K^{-1}	0,004 330(10)	0,004 938(14)	0,004 336(14)	0,003 365(11)	0,002 715(9)	0,002 309(7)
β_T / MPa^{-1}	0,103 28(24)	0,048 96(13)	0,017 76(6)	0,008 822(28)	0,005 411(17)	0,003 796(11)
β_S / MPa^{-1}	0,052 13(6)	0,021 503(26)	0,007 328(10)	0,003 835(5)	0,002 495 0(34)	0,001 833 0(23)
w / m s^{-1}	337,65(21)	369,58(22)	469,82(32)	573,22(39)	663,37(45)	739,64(47)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	2,719(24)	1,807(13)	0,556(7)	0,0141(49)	−0,2443(40)	−0,3774(34)

Tab. H.10: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 100 K im Flüssigkeitsgebiet und 300 K im überkritischen Gebiet berechnet mit den Modellen 2B+3B und 2B+FH+3B/C. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

	2B+3B	2B+FH+3B/C	2B+3B	2B+FH+3B/C
		$T = 100$ K		
p / MPa		1		68
ρ / kg m^{-3}	1325,98(22)	1314,78(20)	1487,63(15)	1479,74(14)
h / kJ kg^{-1}	−104,934(25)	−103,225(22)	−74,366(25)	−72,712(24)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,5095(5)	0,4992(5)	0,5720(10)	0,5590(9)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,177(8)	1,159(7)	0,998(6)	0,971(6)
γ_V / MPa K^{-1}	1,7215(34)	1,6675(33)	2,399(8)	2,336(8)
α_p / K^{-1}	0,005 15(5)	0,005 209(48)	0,002 646(25)	0,002 613(24)
β_T / MPa^{-1}	0,002 991(26)	0,003 125(25)	0,001 103(7)	0,001 118(7)
β_S / MPa^{-1}	0,001 295 4(39)	0,001 345 8(38)	0,000 631 9(14)	0,000 643 5(14)
w / m s^{-1}	762,9(11)	751,5(11)	1031,2(11)	1024,4(11)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,311(5)	−0,314(5)	−0,4948(48)	−0,5137(47)
		$T = 300$ K		
p / MPa		10		100
ρ / kg m^{-3}	167,653(25)	167,558(25)	965,71(9)	963,87(9)
h / kJ kg^{-1}	137,905(11)	137,975(11)	115,358(18)	115,894(18)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,329 241(46)	0,328 995(46)	0,389 63(8)	0,388 80(8)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,6484(7)	0,6480(7)	0,7780(13)	0,7765(13)
γ_V / MPa K^{-1}	0,041 705(14)	0,041 674(15)	0,570 71(28)	0,568 35(28)
α_p / K^{-1}	0,004 276(9)	0,004 275(10)	0,002 191(7)	0,002 192(7)
β_T / MPa^{-1}	0,102 54(22)	0,102 59(23)	0,003 838(11)	0,003 857(11)
β_S / MPa^{-1}	0,052 07(6)	0,052 09(6)	0,001 922 1(25)	0,001 931(24)
w / m s^{-1}	338,46(20)	338,49(20)	734,01(47)	732,88(46)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	2,603(23)	2,603(23)	−0,4563(34)	−0,4573(35)

Tab. H.11: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Stickstoff im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 100 K im Flüssigkeitsgebiet und 300 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 100$ K			
p / MPa	5	10	50	100	150	200
ρ / kg m^{-3}	701,26(25)	722,25(20)	813,48(13)	876,23(14)	918,41(14)	951,40(17)
h / kJ kg^{-1}	−71,05(6)	−68,78(5)	−39,507(48)	2,49(7)	46,18(7)	90,30(11)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,9804(9)	0,9899(10)	1,0613(15)	1,1325(27)	1,1744(36)	1,216(6)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	2,083(16)	1,953(13)	1,716(10)	1,694(13)	1,655(13)	1,658(18)
γ_V / MPa K^{-1}	1,0679(26)	1,1696(28)	1,668(6)	2,078(12)	2,333(16)	2,561(28)
α_p / K^{-1}	0,007 24(10)	0,005 94(7)	0,003 190(33)	0,002 366(31)	0,001 893(25)	0,001 643(32)
β_T / MPa^{-1}	0,006 76(9)	0,005 08(6)	0,001 911(14)	0,001 141(9)	0,000 811(6)	0,000 642(6)
β_S / MPa^{-1}	0,003 183(19)	0,002 575(12)	0,001 182 9(36)	0,000 763 7(24)	0,000 575 4(18)	0,000 470 3(18)
w / m s^{-1}	668,7(18)	732,8(17)	1019,5(15)	1223,4(19)	1374,8(21)	1495,2(31)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,189(8)	−0,288(7)	−0,488(5)	−0,515(6)	−0,533(6)	−0,530(8)
			$T = 300$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	111,705(24)	212,490(41)	359,47(6)	453,10(7)	518,64(7)	568,39(6)
h / kJ kg^{-1}	292,368(22)	279,497(26)	271,666(28)	277,219(32)	288,505(34)	302,576(34)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,764 92(6)	0,781 05(5)	0,804 39(6)	0,823 46(10)	0,840 24(13)	0,855 70(15)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,1950(11)	1,2999(16)	1,3656(15)	1,3660(21)	1,3586(21)	1,3507(21)
γ_V / MPa K^{-1}	0,040 601(16)	0,092 360(33)	0,205 23(8)	0,311 03(17)	0,405 69(26)	0,491 27(34)
α_p / K^{-1}	0,003 943(10)	0,003 977(12)	0,003 276(8)	0,002 634(9)	0,002 209(8)	0,001 909(7)
β_T / MPa^{-1}	0,097 12(25)	0,043 06(12)	0,015 965(39)	0,008 469(28)	0,005 444(18)	0,003 885(12)
β_S / MPa^{-1}	0,062 17(10)	0,025 875(44)	0,009 404(13)	0,005 106(9)	0,003 367(6)	0,002 461 6(44)
w / m s^{-1}	379,51(32)	426,49(36)	544,00(39)	657,4(6)	756,8(7)	845,4(7)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	1,371(22)	0,700(12)	−0,034(5)	−0,339(5)	−0,4787(42)	−0,5566(36)

Tab. H.12: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Stickstoff im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 100 K im Flüssigkeitsgebiet und 300 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 100$ K			
p / MPa	5	10	50	100	150	200
ρ / kg m^{-3}	759,09(22)	774,87(20)	852,44(14)	909,23(16)	949,44(19)	981,53(20)
h / kJ kg^{-1}	−92,28(6)	−89,57(6)	−60,53(6)	−19,86(8)	22,68(11)	64,98(13)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	1,0474(11)	1,0592(12)	1,1350(18)	1,2055(31)	1,255(6)	1,308(7)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	2,170(16)	2,088(15)	1,871(12)	1,829(14)	1,793(20)	1,825(21)
γ_V / MPa K^{-1}	1,3687(35)	1,4598(40)	1,947(7)	2,359(14)	2,608(25)	2,904(31)
α_p / K^{-1}	0,006 22(8)	0,005 46(7)	0,003 221(37)	0,002 388(32)	0,001 955(39)	0,001 748(34)
β_T / MPa^{-1}	0,004 54(5)	0,003 734(41)	0,001 654(13)	0,001 018(9)	0,000 747(8)	0,000 602(6)
β_S / MPa^{-1}	0,002 190(11)	0,001 894(9)	0,001 003 3(31)	0,000 673 3(23)	0,000 522 7(22)	0,000 431 4(18)
w / m s^{-1}	775,0(19)	825,2(18)	1081,5(17)	1276,4(21)	1418,8(30)	1537,0(31)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,230(7)	−0,281(6)	−0,425(5)	−0,461(6)	−0,473(8)	−0,461(8)
			$T = 300$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	112,090(24)	214,668(42)	366,10(6)	462,79(7)	530,15(7)	580,92(7)
h / kJ kg^{-1}	291,724(22)	277,435(26)	266,787(29)	270,265(35)	279,97(4)	292,850(37)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,765 82(7)	0,783 48(5)	0,808 33(7)	0,828 78(11)	0,846 43(13)	0,862 91(16)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,2019(12)	1,3239(17)	1,4054(17)	1,4096(22)	1,4007(23)	1,3930(23)
γ_V / MPa K^{-1}	0,040 842(17)	0,093 899(36)	0,212 11(9)	0,323 91(18)	0,424 34(27)	0,514 69(37)
α_p / K^{-1}	0,003 990(10)	0,004 119(13)	0,003 436(9)	0,002 767(10)	0,002 309(8)	0,001 995(7)
β_T / MPa^{-1}	0,097 68(25)	0,043 86(13)	0,016 197(41)	0,008 542(29)	0,005 441 8(18)	0,003 876(12)
β_S / MPa^{-1}	0,062 24(10)	0,025 960(44)	0,009 316(13)	0,005 02(9)	0,003 288(6)	0,002 401 0(43)
w / m s^{-1}	378,57(32)	423,57(37)	541,43(40)	655,9(6)	757,3(7)	846,6(8)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	1,461(22)	0,829(12)	0,060(5)	−0,260(5)	−0,4134(40)	−0,4959(35)

Tab. H.13: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Stickstoff im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 100 K im Flüssigkeitsgebiet und 300 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B/Mod. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

	$T = 100$ K		$T = 300$ K	
p / MPa	5	200	10	100
ρ / kg m^{-3}	711,11(24)	966,49(19)	111,705(23)	571,21(7)
h / kJ kg^{-1}	−73,48(6)	83,44(11)	292,322(21)	301,044(35)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,9880(10)	1,222(6)	0,764 85(6)	0,856 60(16)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	2,110(16)	1,681(20)	1,1951(11)	1,3610(21)
γ_V / MPa K^{-1}	1,0981(26)	2,608(29)	0,040 603(16)	0,494 08(35)
α_p / K^{-1}	0,007 26(10)	0,001 699(35)	0,003 942(10)	0,001 944(7)
β_T / MPa^{-1}	0,006 60(9)	0,000 651(7)	0,097 13(25)	0,003 932(12)
β_S / MPa^{-1}	0,003 090(18)	0,000 473 6(19)	0,062 19(10)	0,002 475 4(44)
w / m s^{-1}	674,0(18)	1478,2(30)	379,46(32)	841,1(7)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,183(8)	−0,511(9)	1,377(21)	−0,5356(36)

Tab. H.14: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Kohlendioxid im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 260 K im Flüssigkeitsgebiet und 400 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 260$ K			
p / MPa	5	10	50	100	150	200
ρ / kg m^{-3}	1007,5(9)	1031,1(7)	1134,71(47)	1208,68(38)	1260,75(35)	1301,41(33)
h / kJ kg^{-1}	−97,24(23)	−98,32(19)	−90,10(20)	−69,45(18)	−45,74(20)	−20,66(21)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,9328(29)	0,9290(28)	0,9500(28)	0,9741(33)	0,9994(37)	1,0110(39)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	2,139(25)	2,026(24)	1,750(20)	1,650(15)	1,612(15)	1,571(14)
γ_V / MPa K^{-1}	0,973(6)	1,038(6)	1,444(9)	1,778(11)	2,041(14)	2,202(16)
α_p / K^{-1}	0,004 87(9)	0,004 14(7)	0,002 412(42)	0,001 768(26)	0,001 458(22)	0,001 226(19)
β_T / MPa^{-1}	0,004 96(9)	0,003 92(7)	0,001 640(24)	0,000 992(11)	0,000 710(7)	0,000 552(6)
β_S / MPa^{-1}	0,002 145(24)	0,001 818(17)	0,000 897(7)	0,000 584 6(31)	0,000 441 4(22)	0,000 357 6(16)
w / m s^{-1}	682,0(40)	731,7(36)	993,3(38)	1191,9(32)	1341,9(33)	1468,0(33)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	0,121(10)	0,0431(9)	−0,188(9)	−0,271(7)	−0,308(6)	−0,343(6)
			$T = 400$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	161,49(14)	380,66(38)	671,71(45)	799,04(39)	875,16(39)	931,13(35)
h / kJ kg^{-1}	319,46(11)	259,67(13)	204,93(14)	192,83(13)	192,30(15)	195,63(13)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,8285(8)	0,8859(8)	0,9007(8)	0,9095(8)	0,9167(10)	0,9269(8)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,340(5)	1,884(11)	1,802(11)	1,643(10)	1,564(10)	1,526(7)
γ_V / MPa K^{-1}	0,041 18(11)	0,128 76(32)	0,3403(9)	0,5006(14)	0,6259(18)	0,7326(21)
α_p / K^{-1}	0,004 978(45)	0,007 35(8)	0,004 39(5)	0,002 937(35)	0,002 266(28)	0,001 910(20)
β_T / MPa^{-1}	0,1207(10)	0,0577(6)	0,012 95(13)	0,005 85(7)	0,003 611(41)	0,002 613(25)
β_S / MPa^{-1}	0,075 33(42)	0,027 12(14)	0,006 515(44)	0,003 242(21)	0,002 116(13)	0,001 578(8)
w / m s^{-1}	286,9(9)	311,2(9)	477,8(17)	620,9(20)	733,0(23)	825,3(22)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	4,56(6)	2,730(26)	0,635(13)	0,139(10)	−0,075(9)	−0,163(6)

Tab. H.15: Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Kohlendioxid im thermodynamischen Limit für verschiedene Drücke entlang der Isothermen 260 K im Flüssigkeitsgebiet und 400 K im überkritischen Gebiet berechnet mit dem Modell 2B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

			$T = 260$ K			
p / MPa	5	10	50	100	150	200
ρ / kg m^{-3}	1157,3(7)	1160,0(7)	1242,42(48)	1299,85(43)	1344,49(42)	1380,06(42)
h / kJ kg^{-1}	−158,16(24)	−158,30(24)	−147,43(22)	−127,03(22)	−104,59(24)	−80,92(26)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,9807(30)	0,9791(29)	1,0147(34)	1,0432(38)	1,0730(40)	1,0817(42)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	2,105(24)	2,068(25)	1,871(19)	1,799(19)	1,813(17)	1,718(17)
γ_V / MPa K^{-1}	1,501(8)	1,576(9)	1,934(12)	2,214(16)	2,518(17)	2,643(21)
α_p / K^{-1}	0,003 34(6)	0,003 11(6)	0,002 112(33)	0,001 713(29)	0,001 518(24)	0,001 280(20)
β_T / MPa^{-1}	0,002 229(38)	0,001 966(36)	0,001 090(13)	0,000 776(10)	0,000 604(6)	0,000 484 1(47)
β_S / MPa^{-1}	0,001 04(9)	0,000 931(7)	0,000 593 1(36)	0,000 449 3(23)	0,000 357 9(16)	0,000 304 4(14)
w / m s^{-1}	912,4(40)	957,4(38)	1164,6(32)	1308,3(35)	1441,7(34)	1542,8(34)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	−0,054(8)	−0,079(8)	−0,193(7)	−0,235(6)	−0,247(6)	−0,281(6)
			$T = 400$ K			
p / MPa	10	20	40	60	80	100
ρ / kg m^{-3}	164,17(15)	419,5(6)	749,9(6)	872,22(47)	945,39(44)	998,64(41)
h / kJ kg^{-1}	316,89(12)	241,93(18)	172,83(18)	158,99(15)	156,81(17)	159,00(17)
c_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,8354(10)	0,9160(11)	0,9246(10)	0,9338(10)	0,9446(11)	0,9555(12)
c_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,380(5)	2,343(20)	2,044(16)	1,819(12)	1,735(13)	1,678(11)
γ_V / MPa K^{-1}	0,042 31(12)	0,150 55(46)	0,4300(13)	0,6156(16)	0,7582(25)	0,8771(29)
α_p / K^{-1}	0,005 30(5)	0,009 94(13)	0,004 88(6)	0,003 142(37)	0,002 465(35)	0,002 055(26)
β_T / MPa^{-1}	0,1252(11)	0,0660(9)	0,011 34(15)	0,005 10(6)	0,003 256(42)	0,002 342(27)
β_S / MPa^{-1}	0,075 71(44)	0,025 78(16)	0,005 129(39)	0,002 622(16)	0,001 772(13)	0,001 335(8)
w / m s^{-1}	283,4(9)	303,9(10)	509,6(19)	661,3(20)	772,3(28)	865,9(27)
μ_{JT} / K MPa^{-1}	4,93(7)	3,025(28)	0,622(13)	0,162(9)	−0,008(9)	−0,105(7)

Tab. H.16: Ergebnisse der Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts für thermodynamische Zustandsgrößen von Krypton im thermodynamischen Limit für unterschiedliche Temperaturen entlang der Siede- und Taulinie berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B für das Flüssigkeitsgebiet und der Virialzustandsgleichung von El Hawary *et al.* [64] für das Gasgebiet. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

T / K	120	130	140	150	160	170	180
p_s / MPa	0,1032(27)	0,2107(34)	0,3874(47)	0,657(5)	1,039(5)	1,5615(46)	2,2456(44)
μ / kJ kg^{-1}	−178,12(30)	−186,59(20)	−195,42(16)	−204,57(11)	−214,08(7)	−223,867(39)	−233,943(25)
Δh_V / kJ kg^{-1}	107,795(31)	103,869(35)	99,601(45)	94,566(49)	88,683(47)	81,651(43)	73,065(46)
			Siedegrößen				
ρ' / kg m^{-3}	2424,32(11)	2343,17(11)	2262,01(12)	2173,40(14)	2077,42(16)	1971,26(20)	1850,11(27)
c'_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,259 44(10)	0,248 67(8)	0,239 51(7)	0,231 10(6)	0,224 19(6)	0,218 74(6)	0,215 96(8)
c'_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,5334(11)	0,5423(10)	0,5590(10)	0,5790(11)	0,6107(12)	0,6609(14)	0,7486(19)
γ'_V / MPa K^{-1}	1,7436(14)	1,5259(10)	1,3392(8)	1,1582(6)	0,989 34(49)	0,829 55(47)	0,6778(5)
α'_p / K^{-1}	0,003 177(9)	0,003 470(10)	0,003 858(10)	0,004 356(12)	0,005 074(15)	0,006 179(19)	0,008 070(30)
β'_T / MPa^{-1}	0,001 822 3(41)	0,002 274(5)	0,002 882(7)	0,003 762(10)	0,005 128(15)	0,007 444(25)	0,011 899(49)
β'_S / MPa^{-1}	0,000 886 1(7)	0,001 043 1(8)	0,001 235 1(11)	0,001 502 5(15)	0,001 884 5(23)	0,002 466 9(37)	0,003 440(7)
w' / m s^{-1}	682,07(25)	639,56(26)	598,12(26)	553,24(27)	505,30(30)	453,39(33)	396,45(40)
μ'_{JT} / K MPa^{-1}	−0,4781(18)	−0,4317(19)	−0,3632(19)	−0,2750(20)	−0,1478(22)	0,0390(26)	0,3274(32)
			Taugrößen				
ρ'' / kg m^{-3}	8,95(24)	17,25(30)	30,35(41)	49,98(48)	77,98(48)	117,70(47)	173,9(5)
c''_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,156 29(22)	0,160 28(22)	0,165 42(26)	0,171 98(27)	0,180 17(25)	0,190 73(24)	0,204 67(25)
c''_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,2688(6)	0,2825(7)	0,3024(9)	0,3314(10)	0,3741(12)	0,4416(14)	0,5580(20)
γ''_V / MPa K^{-1}	0,000 915(25)	0,001 796(32)	0,003 238(47)	0,005 50(6)	0,008 92(6)	0,014 13(7)	0,022 13(9)
α''_p / K^{-1}	0,009 174(25)	0,009 032(26)	0,009 171(34)	0,009 655(38)	0,010 592(41)	0,012 290(45)	0,015 43(6)
β''_T / MPa^{-1}	10,03(25)	5,03(8)	2,833(31)	1,755(12)	1,1868(40)	0,8697(11)	0,697 17(14)
β''_S / MPa^{-1}	5,83(15)	2,854(47)	1,550(19)	0,911(8)	0,5715(29)	0,3757(11)	0,2557(5)
w'' / m s^{-1}	138,43(7)	142,54(7)	145,82(9)	148,23(9)	149,79(8)	150,39(7)	149,98(7)
μ''_{JT} / K MPa^{-1}	41,958(9)	35,746(6)	30,9335(41)	27,0587(15)	23,8101(8)	20,9595(26)	18,3119(45)

Tab. H.17: Ergebnisse der Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts für thermodynamische Zustandsgrößen von Argon im thermodynamischen Limit für unterschiedliche Temperaturen entlang der Siede- und Taulinie berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B für das Flüssigkeitsgebiet und der Virialzustandsgleichung von Jäger *et al.* [118] für das Gasgebiet. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

T / K	90	100	110	120	130	140
p_s / MPa	0,1337(35)	0,324(5)	0,666(7)	1,214(7)	2,028(6)	3,171(11)
μ / kJ kg^{-1}	−241,27(47)	−255,82(31)	−271,38(21)	−287,84(11)	−305,11(5)	−323,08(6)
Δh_V / kJ kg^{-1}	160,14(6)	151,38(9)	140,72(11)	127,39(10)	109,78(9)	85,03(27)
			Siedegrößen			
ρ' / kg m^{-3}	1378,56(6)	1313,64(7)	1242,66(9)	1162,86(12)	1068,55(29)	944,6(7)
c'_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,526 19(17)	0,499 07(13)	0,475 83(11)	0,458 74(11)	0,448 92(37)	0,4585(10)
c'_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,1195(20)	1,1641(19)	1,2241(21)	1,3419(25)	1,555(8)	2,193(18)
γ'_V / MPa K^{-1}	1,9942(13)	1,6639(9)	1,3578(6)	1,0820(5)	0,8203(14)	0,5714(19)
α'_p / K^{-1}	0,004 562(12)	0,005 258(13)	0,006 231(16)	0,007 918(21)	0,011 01(8)	0,020 46(23)
β'_T / MPa^{-1}	0,002 288 0(47)	0,003 161(7)	0,004 589(11)	0,007 319(21)	0,013 38(13)	0,0356(5)
β'_S / MPa^{-1}	0,001 075 3(7)	0,001 355 1(10)	0,001 784 9(18)	0,002 503 9(33)	0,003 886(18)	0,007 58(8)
w' / m s^{-1}	820,99(28)	749,20(30)	671,16(31)	585,81(37)	488,8(11)	372,5(20)
μ'_{JT} / K MPa^{-1}	−0,3814(13)	−0,3097(14)	−0,2066(15)	−0,0318(18)	0,2600(49)	0,906(10)
			Taugrößen			
ρ'' / kg m^{-3}	7,44(20)	16,87(30)	33,31(42)	60,21(44)	103,67(44)	178,8(14)
c''_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,3310(6)	0,3442(7)	0,3625(8)	0,3878(7)	0,4243(7)	0,4850(22)
c''_p / kJ (kg K)$^{-1}$	0,5756(17)	0,6263(23)	0,7108(33)	0,8597(40)	1,1503(43)	2,061(37)
γ''_V / MPa K^{-1}	0,001 609(45)	0,003 76(7)	0,007 75(11)	0,014 85(13)	0,027 63(15)	0,0530(6)
α''_p / K^{-1}	0,012 582(45)	0,012 66(6)	0,013 61(8)	0,015 95(9)	0,021 35(12)	0,0380(7)
β''_T / MPa^{-1}	7,83(19)	3,370(49)	1,756(15)	1,0739(32)	0,772 66(22)	0,716(6)
β''_S / MPa^{-1}	4,50(12)	1,852(30)	0,896(10)	0,4843(28)	0,2816(8)	0,1685(8)
w'' / m s^{-1}	172,82(11)	178,92(14)	183,08(16)	185,19(14)	185,08(12)	182,19(30)
μ''_{JT} / K MPa^{-1}	30,885(8)	25,189(5)	20,9942(15)	17,6508(21)	14,7127(47)	11,707(21)

Tab. H.18: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Simulationen des Verdampfungsgleichgewichts mit linearer und quadratischer Extrapolation des Flüssigkeitsastes an die Siedelinie für die spezifische Verdampfungsenthalpie und Siedegrößen von Argon im thermodynamischen Limit für 130 K und 140 K berechnet mit dem Modell 2B+FH+3B. Die Zahlen in Klammern sind die erweiterte Unsicherheit (95% Konfidenzintervall).

T / K	130			140		
	linear	quadratisch	TZGL	linear	quadratisch	TZGL
Δh_V / kJ kg^{-1}	109,78(10)	109,76(10)	109,47	85,03(27)	84,93(27)	84,63
ρ' / kg m^{-3}	1068,55(29)	1068,35(29)	1068,13	944,6(7)	943,2(7)	943,7
c'_V / kJ (kg K)$^{-1}$	0,448 92(37)	0,4490(15)	0,449 20	0,4585(10)	0,4598(45)	0,4598
c'_p / kJ (kg K)$^{-1}$	1,555(8)	1,556(8)	1,564	2,193(18)	2,228(19)	2,225
γ'_V / MPa K^{-1}	0,8203(14)	0,8198(14)	0,8178	0,5714(19)	0,5693(19)	0,5661
α'_p / K^{-1}	0,011 01(8)	0,011 04(8)	0,011 20	0,020 46(23)	0,020 99(24)	0,021 01
β'_T / MPa^{-1}	0,013 38(13)	0,013 44(13)	0,013 69	0,0356(5)	0,0369(5)	0,0371
β'_S / MPa^{-1}	0,003 886(18)	0,003 896(23)	0,003 933	0,007 58(8)	0,007 72(11)	0,007 67
w' / m s^{-1}	488,8(11)	488,6(14)	487,9	372,5(20)	370,7(27)	371,6
μ'_{JT} / K MPa^{-1}	0,2600(49)	0,2614(49)	0,2729	0,906(10)	0,923(10)	0,925

I Vergleich der Simulationsergebnisse mit Zustandsgleichungen

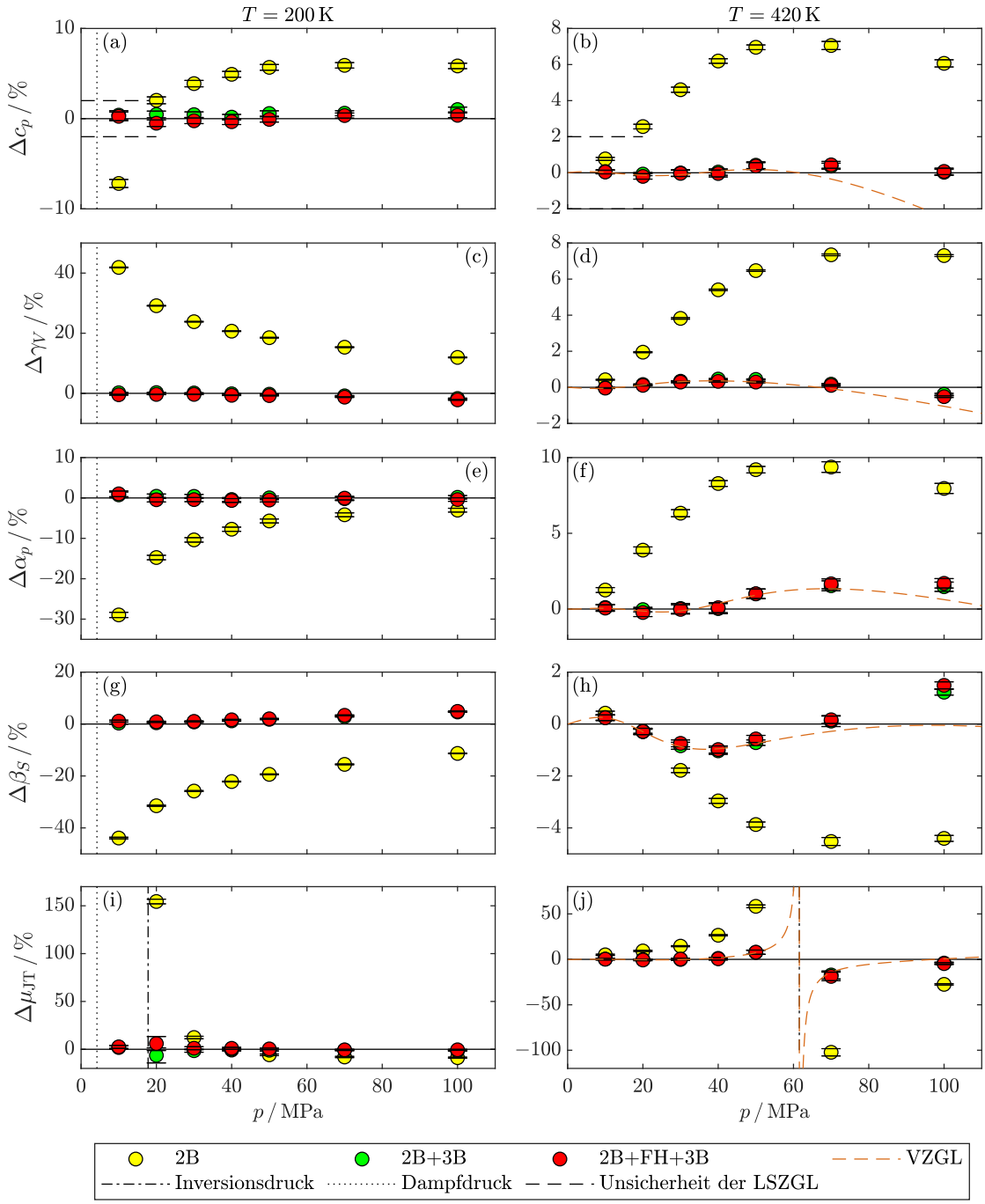


Abb. I.1: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Krypton im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B und 2B+FH+3B als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 200 K und 420 K von der Zustandsgleichung von Lemmon und Span (LSZGL) [137]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

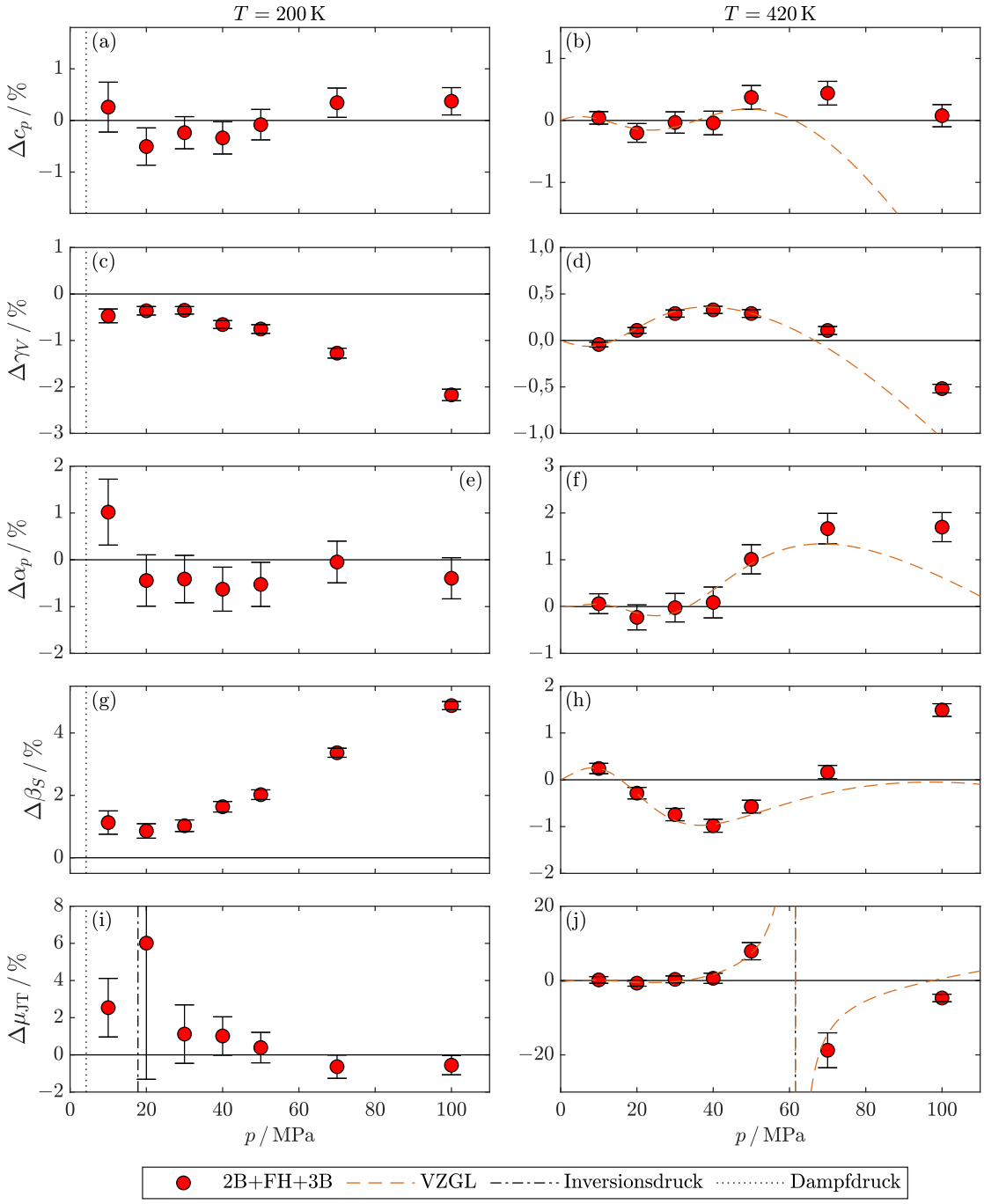


Abb. I.2: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für thermodynamische Zustandsgrößen von Krypton im thermodynamischen Limit für das Modell 2B+FH+3B als Funktion des Drucks entlang der beiden simulierten Isothermen 200 K und 420 K von der Zustandsgleichung von Lemmon und Span (LSZGL) [137]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

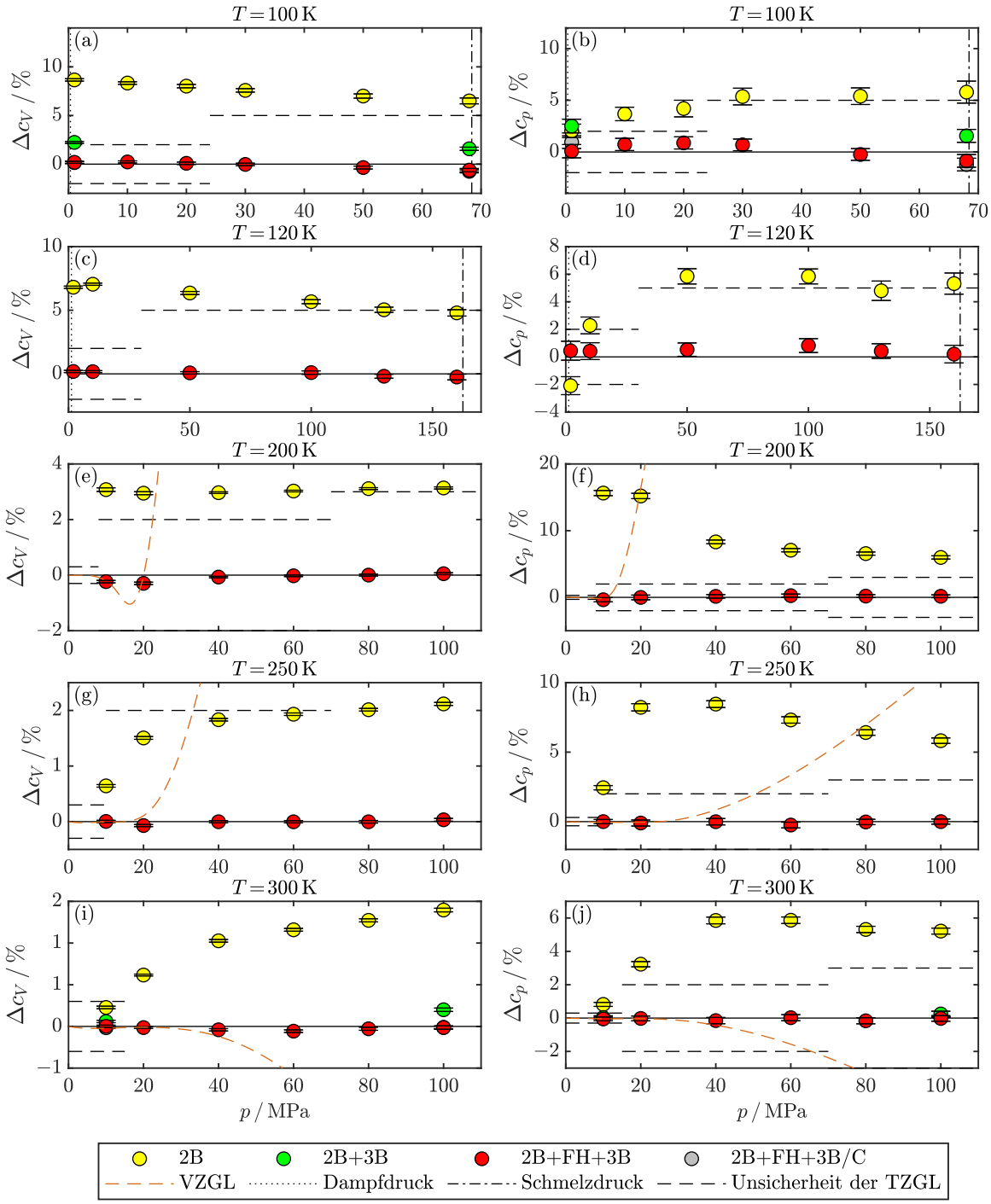


Abb. I.3: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die spezifische isochore und isobare Wärmekapazität von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

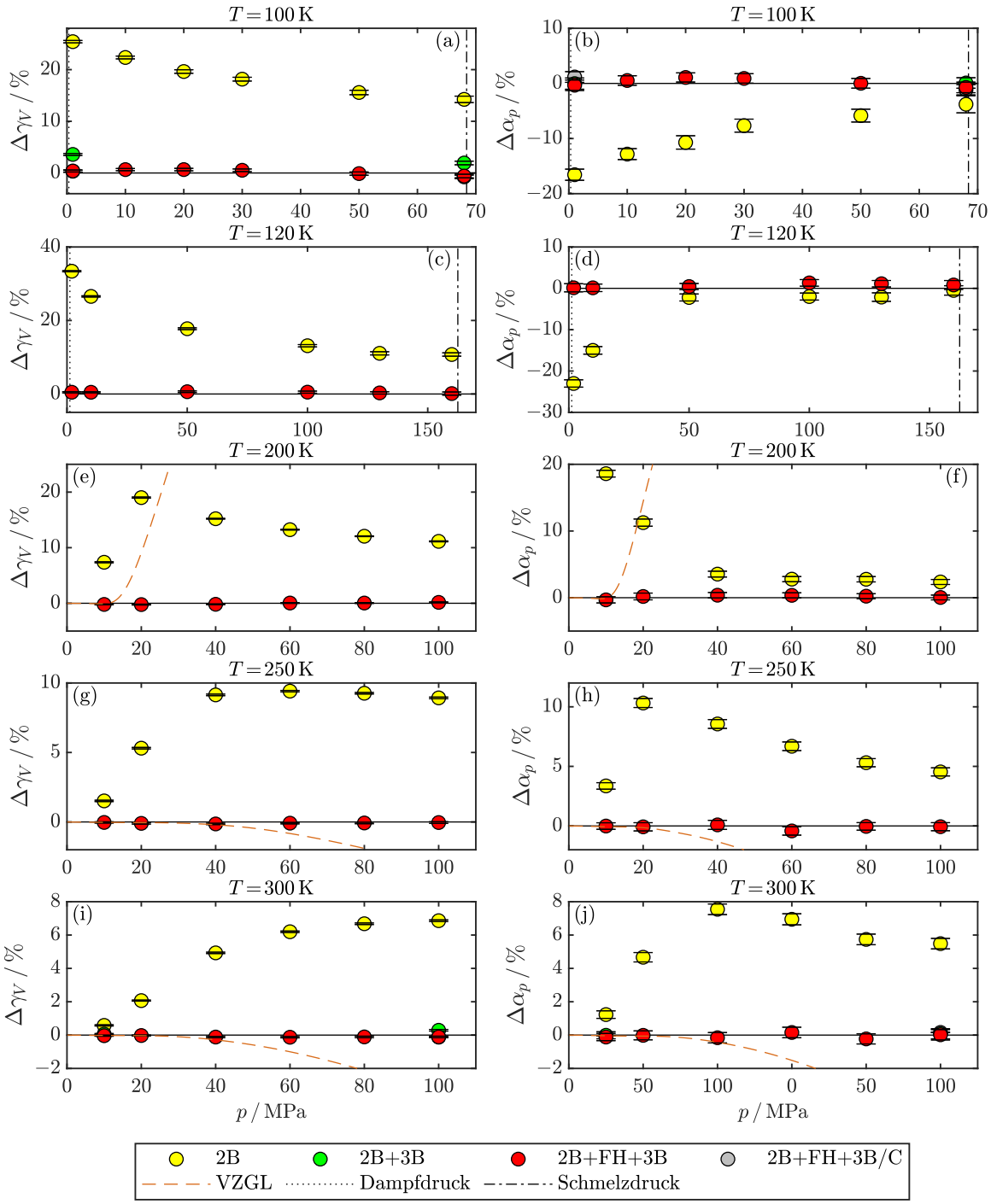


Abb. I.4: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

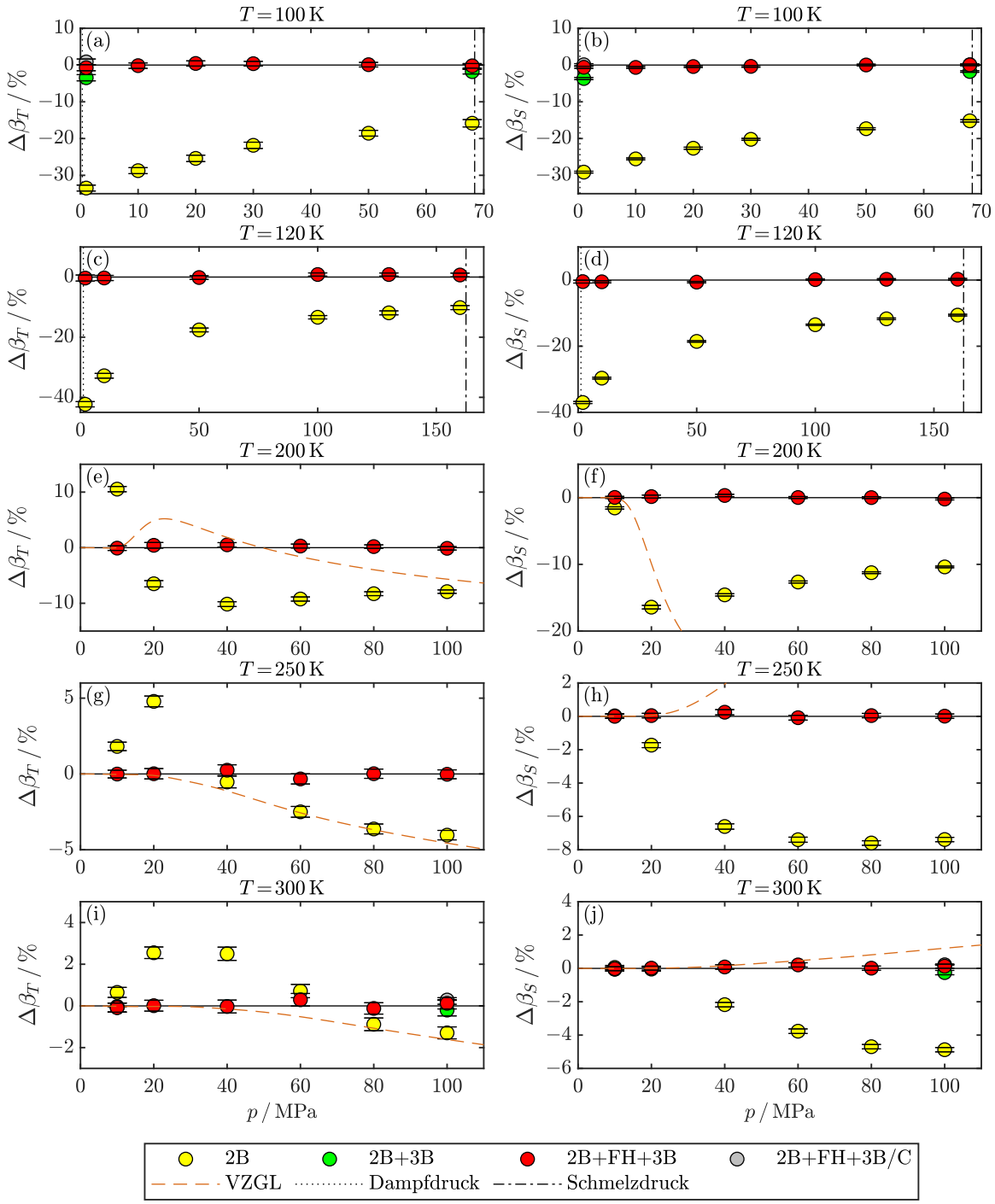


Abb. I.5: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die isotherme und isentrope Kompressibilität von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

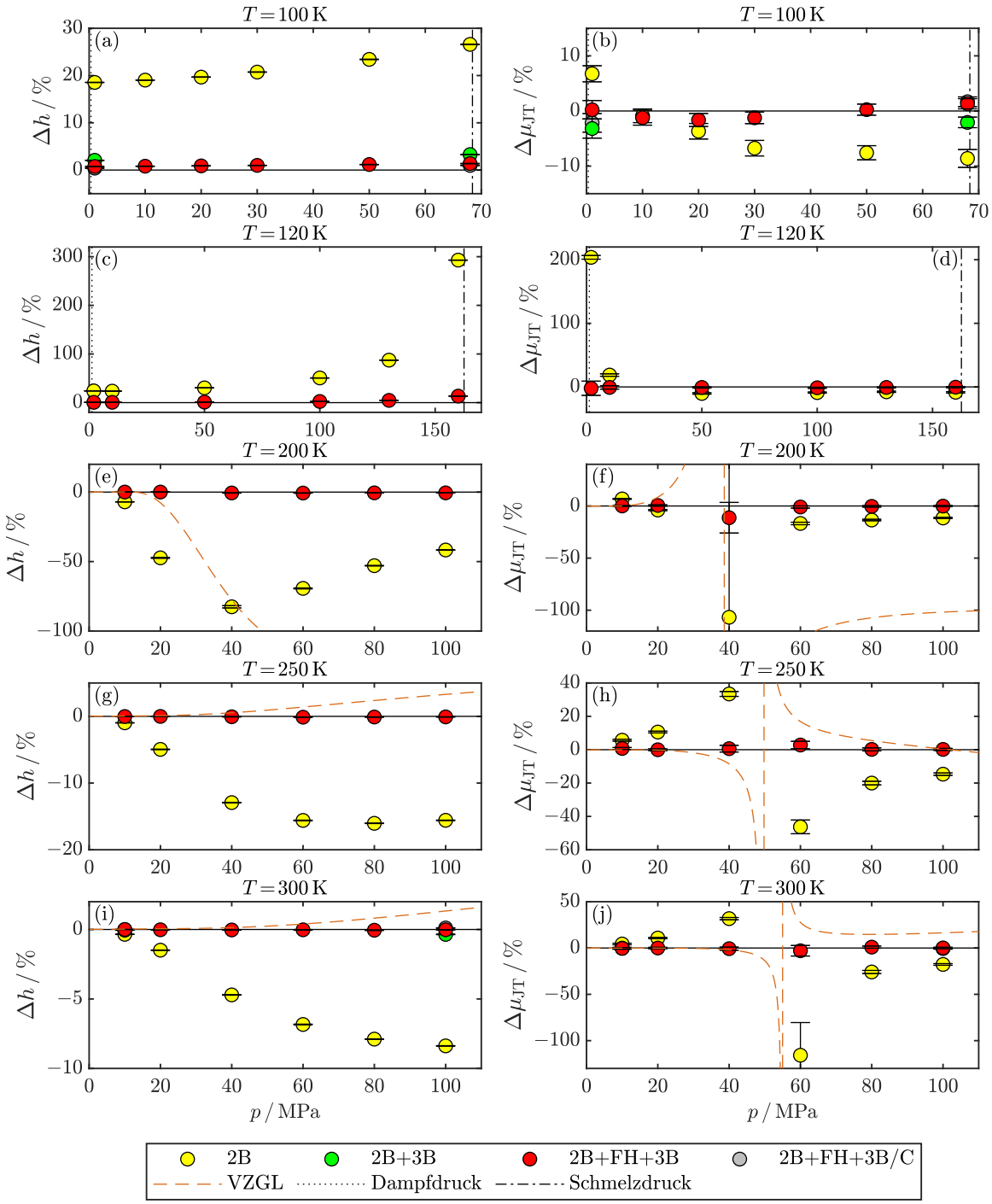


Abb. I.6: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die spezifische Enthalpie und den Joule−Thomson-Koeffizienten von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B, 2B+3B, 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

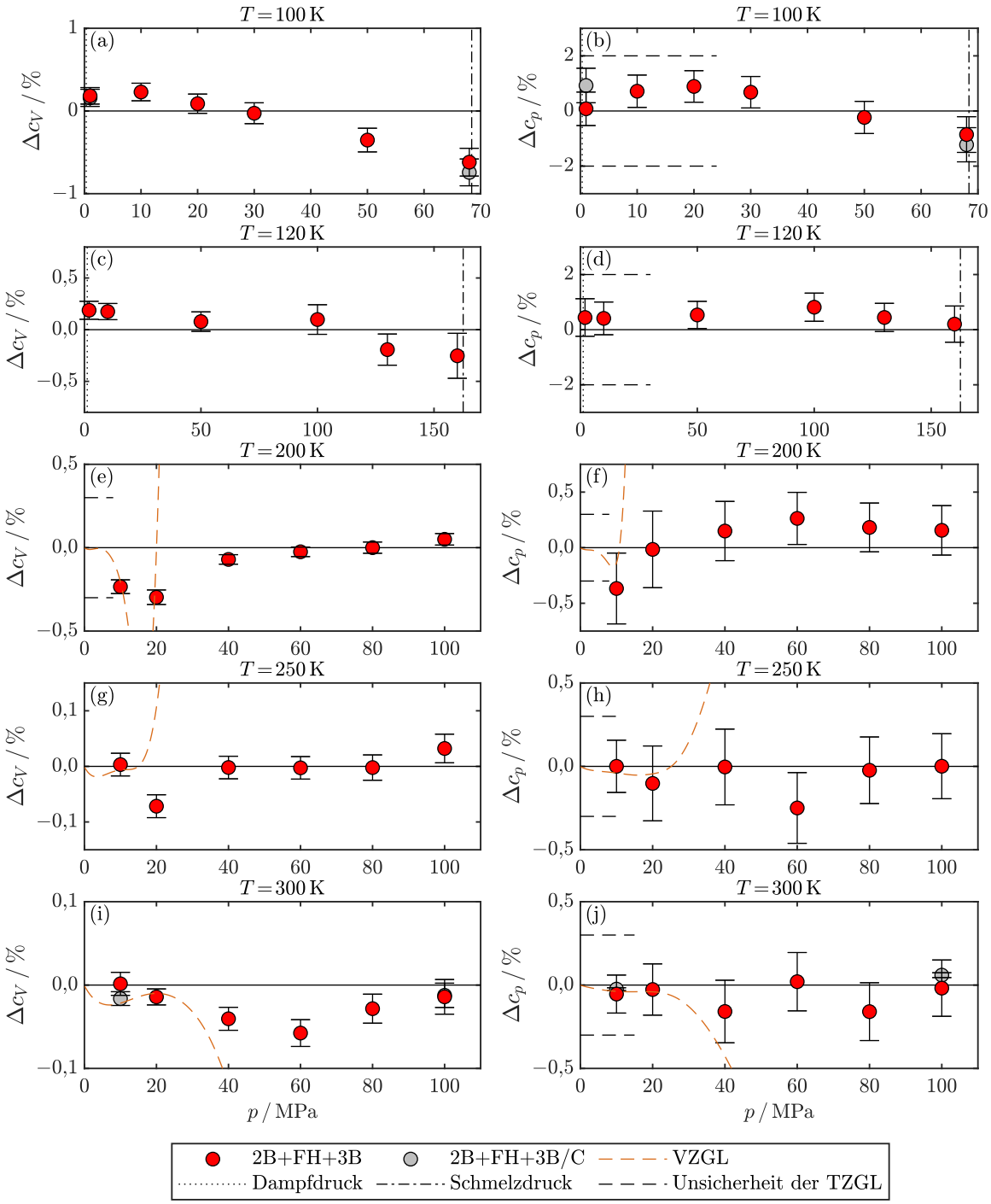


Abb. I.7: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die spezifische isochore und isobare Wärmekapazität von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

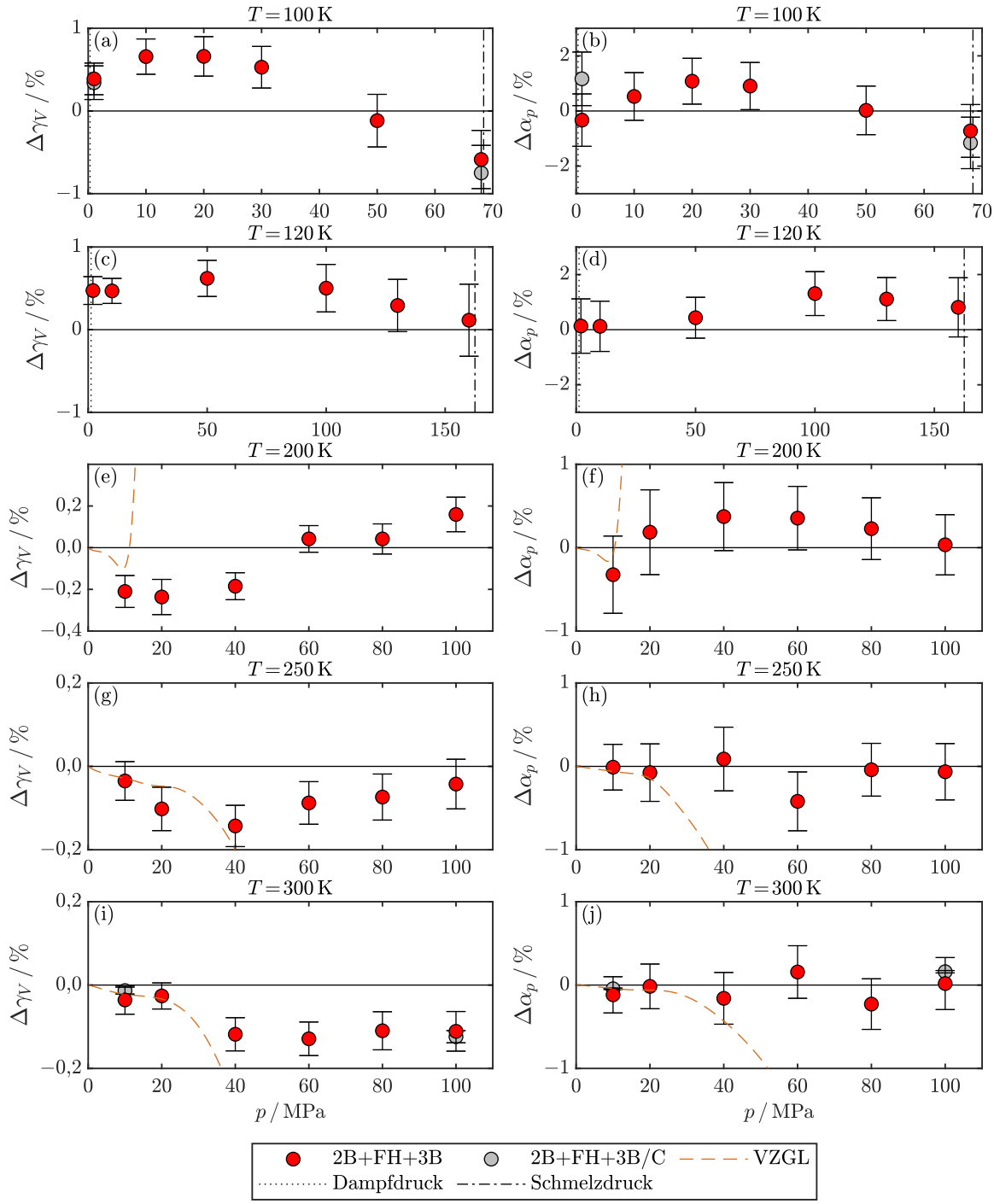


Abb. I.8: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für den thermischen Druck- und Ausdehnungskoeffizienten von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

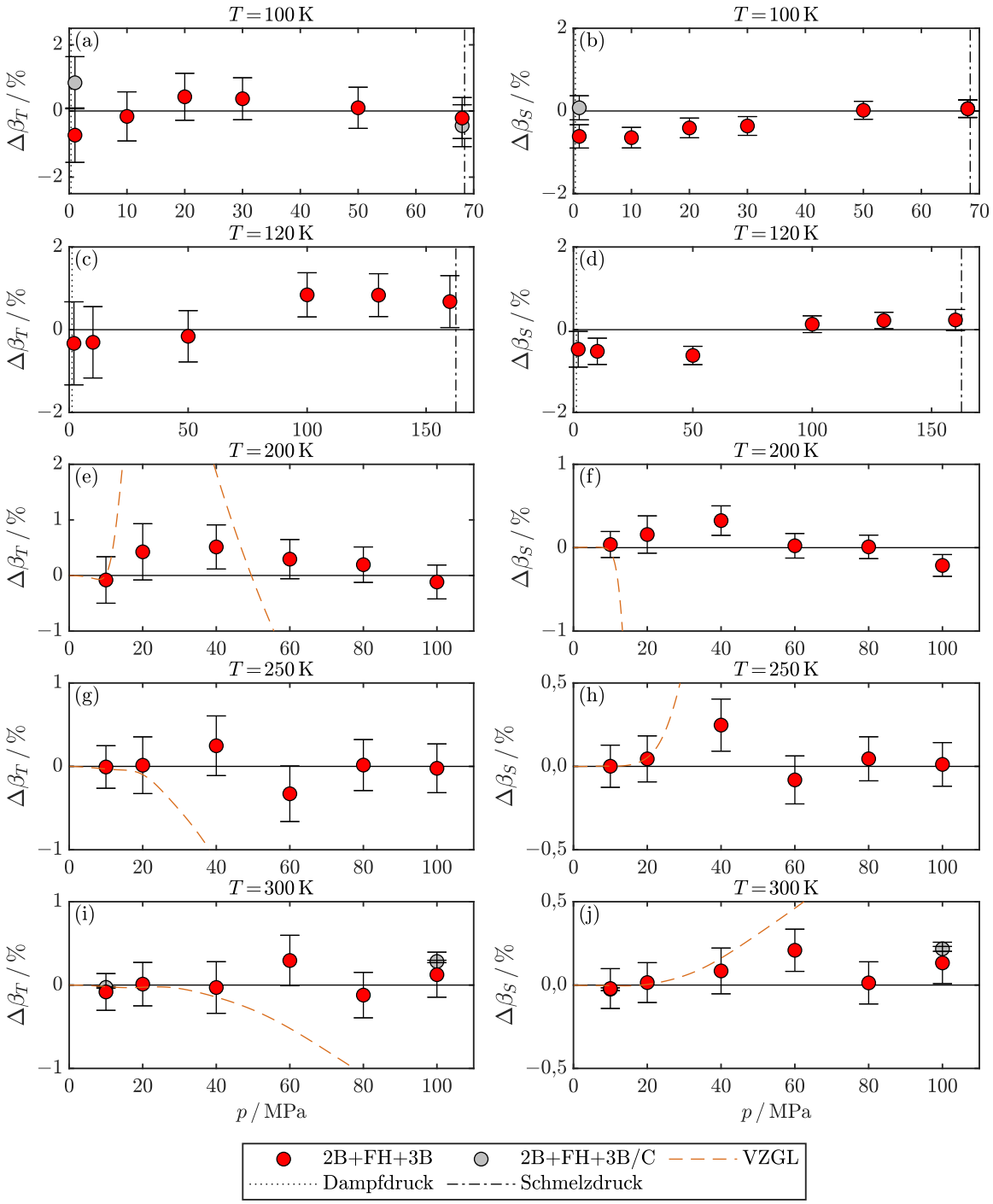


Abb. I.9: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die isotherme und isentrope Kompressibilität von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

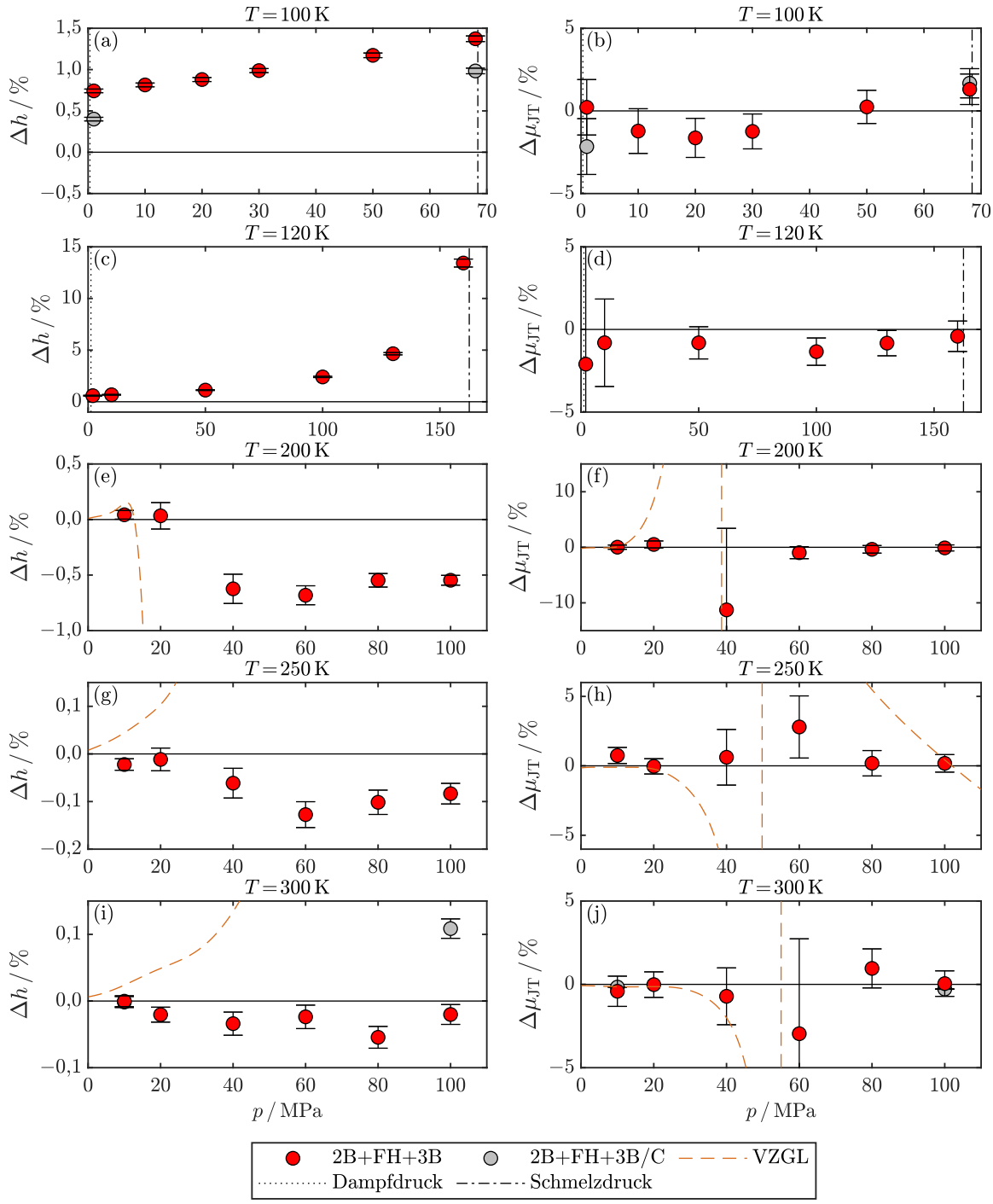


Abb. I.10: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse für die spezifische Enthalpie und den Joule−Thomson-Koeffizienten von Argon im thermodynamischen Limit für die Modelle 2B+FH+3B und 2B+FH+3B/C als Funktion des Drucks entlang der simulierten Isothermen 100 K, 120 K, 200 K, 250 K und 300 K von der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* (TZGL) [250]. Die Fehlerbalken repräsentieren die erweiterten Unsicherheiten (95% Konfidenzintervall) der Simulationsergebnisse.

Literaturverzeichnis

[1] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess und E. Lindahl: GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, SoftwareX **1−2**, 19−25 (2015).

[2] M. Abramowitz und I. A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1970.

[3] D. J. Adams: Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods, Mol. Phys. **28**, 1241−1252 (1974).

[4] D. J. Adams: Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid, Mol. Phys. **29**, 307−311 (1975).

[5] D. J. Adams: Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo, Mol. Phys. **32**, 647−657 (1976).

[6] D. J. Adams: Calculating the high-temperature vapour line by Monte Carlo, Mol. Phys. **37**, 211−221 (1979).

[7] M. P. Allen und D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.

[8] M. P. Allen und D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 2017.

[9] H. C. Andersen, J. D. Weeks und D. Chandler: Relationship between the hard-sphere fluid and fluids with realistic repulsive forces, Phys. Rev. A **4**, 1597−1607 (1971).

[10] H. C. Andersen: Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, J. Chem. Phys. **72**, 2384−2393 (1980).

[11] M. A. Anisimov, A. T. Berestov, L. S. Veksler, B. A. Koval'chuk und V. A. Smirnov: Scaling theory and the equation of state of argon in a wide region around the critical point, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **66**, 742−757 (1974).

[12] J. A. Anta, E. Lomba und M. Lombardero: Influence of three-body forces on the gas-liquid coexistence of simple fluids: The phase equilibrium of argon, Phys. Rev. E **55**, 2707−2712 (1997).

[13] P. Attard: On the density of volume in the isobaric ensemble, J. Chem. Phys. **103**, 9884−9885 (1995).

[14] B. M. Axilrod und E. Teller: Interaction of the van der Waals type between three atoms, J. Chem. Phys. **11**, 299−300 (1943).

[15] R. A. Aziz, D. H. Bowman und C. C. Lim: Sound velocity in the inert gas liquids and the law of corresponding states, Can. J. Chem. **45**, 2079−2086 (1967).

[16] R. A. Aziz: A highly accurate interatomic potential for argon, J. Chem. Phys. **99**, 4518−4525 (1993).

[17] J. A. Barker und R. O. Watts: Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models, Mol. Phys. **26**, 789−792 (1973).

[18] J. A. Beattie, J. S. Brierley und R. J. Barriault: The compressibility of krypton. I. An equation of state for krypton and the weight of a liter of krypton, J. Chem. Phys. **20**, 1613−1615 (1952).

[19] R. Becker und F. Sauter: *Theorie der Elektrizität: Zweiter Band: Einführung in die Quantentheorie der Atome und der Strahlung*, 10. Auflage, Springer Verlag, Wiesbaden, 1959.

[20] R. Becker: *Theory of Heat*, 2nd ed., Springer, New York, 1967.

[21] R. Becker und F. Sauter: *Theorie der Elektrizität: Band 1: Einführung in die Maxwellsche Theorie, Elektronentheorie. Relativitätstheorie*, 21. Auflage, Viweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1973.

[22] R. Becker: *Theorie der Wärme*, 3. Auflage, Springer, Berlin, 1985.

[23] E. Bich, R. Hellmann und E. Vogel: *Ab initio* potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of the dilute helium gas. II. Thermophysical standard values for low-density helium, Mol. Phys. **105**, 3035−3049 (2007).

[24] E. Bich, R. Hellmann und E. Vogel: *Ab initio* potential energy curve for the neon atom pair and thermophysical properties for the dilute neon gas. II. Thermophysical properties for low-density neon, Mol. Phys. **106**, 1107−1122 (2008).

[25] D. Boda, K.-Y. Chan und I. Szalai: Determination of vapour-liquid equilibrium using cavity-biased grand canonical Monte Carlo method, Mol. Phys. **92**, 1067−1072 (1997).

[26] C. J. F. Boettcher: *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1952.

[27] R. Bukowski und K. Szalewicz: Complete *ab initio* three-body nonadditive potential in Monte Carlo simulations of vapor–liquid equilibria and pure phases of argon, J. Chem. Phys. **114**, 9518−9531 (2001).

[28] W. Byers Brown: Constant pressure ensembles in statistical mechanics, Mol. Phys. **1**, 68−82 (1958).

[29] H. B. Callen: *Thermodynamics*, Wiley, New York, 1960.

[30] H. B. Callen: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1985.

[31] T. Çağin und J. R. Ray: Fundamental treatment of molecular-dynamics ensembles, Phys. Rev. A **37**, 247−251 (1988).

[32] T. Çağin und J. R. Ray: Isothermal molecular-dynamics ensembles, Phys. Rev. A **37**, 4510−4513 (1988).

[33] T. Çağin und B. M. Pettitt: Grand molecular dynamics: A method for open systems, Mol. Sim. **6**, 5−26 (1991).

[34] T. Çağin und B. M. Pettitt: Molecular dynamics with a variable number of molecules, Mol. Phys. **72**, 169−175 (1991).

[35] A. Campa, T. Dauxois und S. Ruffo: Statistical mechanics and dynamics of solvable models with long-range interactions, Phys. Rep. **480**, 57−159 (2009).

[36] A. Campa, L. Casetti, I. Latella und S. Ruffo: Phase transitions in the unconstrained ensemble, J. Stat. Mech. **2020**, 014004 (2020).

[37] A. Campa, L. Casetti, P. Di Cintio, I. Latella, J. M. Rubi und S. Ruffo: Modified Thirring model beyond the excluded-volume approximation, J. Stat. Mech. **2022**, 103202 (2022).

[38] W. Cencek, M. Jeziorska, O. Akin-Ojo und K. Szalewicz: Three-body contribution to the helium interaction potential, J. Phys. Chem. A **111**, 11311−11319 (2007).

[39] W. Cencek, G. Garberoglio, A. H. Harvey, M. O. McLinden und K. Szalewicz: Three-body nonadditive potential for argon with estimated uncertainties and third virial coefficient, J. Phys. Chem. A **117**, 7542−7552 (2013).

[40] H. H. Chen, C. C. Lim und R. A. Aziz: The enthalpy of vaporization and internal energy of liquid argon, krypton, and xenon determined from vapor pressures, J. Chem. Thermodyn. **7**, 191−199 (1975).

[41] D. S. Corti und G. Soto-Campos: Deriving the isothermal-isobaric ensemble: The requirement of a "shell" molecule and applicability to small systems, J. Chem. Phys. **108**, 7959−7966 (1998).

[42] D. S. Corti: Monte Carlo simulations in the isothermal-isobaric ensemble: the requirement of a "shell" molecule and simulations of small systems, Mol. Phys. **100**, 1887−1904 (2002).

[43] M. F. Costa Gomes und J. P. M. Trusler: The speed of sound in nitrogen at temperatures between $T = 250$ K and $T = 350$ K and pressures up to 30 MPa, J. Chem. Thermodyn. **30**, 527−534 (1998).

[44] J. D. Cramer: The compressibility of gaseous mixtures of helium-nitrogen and helium-deuterium at high pressures, Los Alamos Sci. Lab., Rep. LA-3250-MS, 1−24 (1965).

[45] R. K. Crawford und W. B. Daniels: Equation-of-state measurements in compressed argon, J. Chem. Phys. **50**, 3171−3183 (1969).

[46] S. M. Cybulski und R. R. Toczyłowski: Ground state potential energy curves for He_2, Ne_2, Ar_2, He–Ne, He–Ar, and Ne–Ar: A coupled-cluster study, J. Chem. Phys. **111,** 10520−10528 (1999).

[47] T. Darden, D. York und L. Pedersen: Particle mesh Ewald: An $N\log(N)$ method for Ewald sums in large systems, J. Chem. Phys. **98**, 10089−10092 (1993).

[48] U. K. Deiters und R. J. Sadus: Two-body interatomic potentials for He, Ne, Ar, Kr, and Xe from *ab initio* data, J. Chem. Phys. **150**, 134504 (2019).

[49] U. K. Deiters und R. J. Sadus: Fully *a priori* prediction of the vapor-liquid equilibria of Ar, Kr, and Xe from *ab initio* two-body plus three-body interatomic potentials, J. Chem. Phys. **151**, 034509 (2019).

[50] U. K. Deiters und R. J. Sadus: *Ab initio* interatomic potentials and the classical molecular simulation prediction of the thermophysical properties of helium, J. Phys. Chem. B **124**, 2268−2276 (2020).

[51] U. K. Deiters und R. J. Sadus: Interatomic interactions responsible for the solid–liquid and vapor–liquid phase equilibria of neon, J. Phys. Chem. B **125**, 8522−8531 (2021).

[52] U. K. Deiters und R. J. Sadus: First-principles determination of the solid-liquid-vapor triple point: The noble gases, Phys. Rev. E **105**, 054128 (2022).

[53] C. Desgranges und J. Delhommelle: The central role of entropy in adiabatic ensembles and its application to phase transitions in the grand-isobaric adiabatic ensemble, J. Chem. Phys. **153**, 094114 (2020).

[54] P. De Smedt, J. Talbot und J. L. Lebowitz: Hard spheres in the isobaric-isoenthalpic ensemble, Mol. Phys. **59**, 625−635 (1986).

[55] D. E. Diller und M. J. Ball: Shear viscosity coefficients of compressed gaseous and liquid carbon dioxide at temperatures between 220 and 320 K and at pressures to 30 MPa, Int. J. Thermophys. **6**, 619−629 (1985).

[56] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop und K. S. Walton: On the inner workings of Monte Carlo codes, Mol. Sim. **39**, 1253−1292 (2013).

[57] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber und D. Searles: *Ab initio* calculation of the second virial coefficient of neon and the potential energy curve of Ne_2, Chem. Phys. **156**, 395−401 (1991).

[58] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles und M. Welker: *Ab initio* calculation of the thermal conductivity of neon in the liquid and hypercritical state over a wide pressure range, Mol. Phys. **76**, 1213−1219 (1992).

[59] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles und M. Welker: *Ab initio* calculation of the shear viscosity of neon in the liquid and hypercritical state over a wide pressure and temperature range, Chem. Phys. **164**, 321−329 (1992).

[60] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles und M. Welker: Calculation of transport properties of neon in the liquid, supercritical, and gaseous state by molecular dynamics simulations applying an *ab initio* pair potential, J. Phys. Chem. **97**, 1980−1984 (1993).

[61] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles und M. Welker: Thermodynamical and structural properties of neon in the liquid and supercritical states obtained from *ab initio* calculations and molecular dynamics simulations, J. Chem. Phys. **99**, 9163−9169 (1993).

[62] R. Eggenberger, H. Huber und M. Welker: Neon in condensed phase: Quantitative calculations of structural, thermodynamic and transport properties from pure theory, Chem. Phys. **187**, 317−327 (1994).

[63] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber und M. Welker: A new *ab initio* potential for the neon dimer and its application in molecular dynamics simulations of the condensed phase, Mol. Phys. **82**, 689−699 (1994).

[64] A. El Hawary, R. Hellmann, K. Meier und H. Busemann: Eighth-order virial equation of state and speed-of-sound measurements for krypton, J. Chem. Phys. **151**, 154303 (2019).

[65] G. G. Emch und L. Chuang: *The logic of thermostatistical physics*, Springer, Berlin, 2002.

[66] E. Ermakova, J. Solca, H. Huber und M. Welker: Argon in condensed phase: Quantitative calculations of structural, thermodynamic, and transport properties from pure theory, J. Chem. Phys. **102**, 4942−4951 (1995).

[67] E. Ermakova, J. Solca, G. Steinebrunner und H. Huber: *Ab initio* calculation of a three-body potential to be applied in simulations of fluid neon, Chem. Eur. J. **4**, 377−382 (1998).

[68] J. R. Errington: Direct calculation of liquid-vapor phase equilibria from transition matrix Monte Carlo simulation, J. Chem. Phys. **118**, 9915−9925 (2003).

[69] J. R. Errington: Evaluating surface tension using grand-canonical transition-matrix Monte Carlo simulation and finite-size scaling, Phys. Rev. E **67**, 012102 (2003).

[70] J. R. Errington und D. W. Wilbert: Prewetting boundary tensions from Monte Carlo simulation, Phys. Rev. Lett. **95**, 226107 (2005).

[71] F. A. Escobedo: A unified methodological framework for the simulation of nonisothermal ensembles, J. Chem. Phys. **123**, 044110 (2005).

[72] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee und L. G. Pedersen: A smooth particle mesh Ewald method, J. Chem. Phys. **103**, 8577−8593 (1995).

[73] A. F. Estrada-Alexanders und J. P. M. Trusler: The speed of sound in gaseous argon at temperatures between 110 K and 450 K and at pressures up to 19 MPa, J. Chem. Thermodyn. **27**, 1075−1089 (1995).

[74] A. F. Estrada-Alexanders und J. P. M. Trusler: Speed of sound in carbon dioxide at temperatures between (220 and 450) K and pressures up to 14 MPa, J. Chem. Thermodyn. **30**, 1589−1601 (1998).

[75] P. P. Ewald: Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, Ann. Phys. **64**, 253−287 (1921).

[76] C. J. Fennell und J. D. Gezelter: Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics, J. Chem. Phys. **124**, 234104 (2006).

[77] R. P. Feynman und A. R. Hibbs: *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York, 1965.

[78] R. Fingerhut, G. Guevara-Carrion, I. Nitzke, D. Saric, J. Marx, K. Langenbach, S. Prokopev, D. Celný, M. Bernreuther, S. Stephan, M. Kohns, H. Hasse und J. Vrabec: ms2: A molecular simulation tool for thermodynamic properties, release 4.0, Comp. Phys. Comm. **45**, 107860 (2021).

[79] J. Fischer: Perturbation theory for the free energy of two-center-Lennard-Jones liquids, J. Chem. Phys. **72**, 5371−5377 (1980).

[80] J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske und W. Lemming: Influence of intermolecular potential parameters on orthobaric properties of fluids consisting of spherical and linear molecules, Mol. Phys. **52**, 485−497 (1984).

[81] E. Freitag und R. Busam: *Funktionentheorie*, 2. erw. Auflage, Springer, Berlin, 1995.

[82] D. Frenkel und B. Smit: *Understunding molecular simulations: From algorithms to applications*, Academic, San Diego, 1996.

[83] D. Frenkel und P. B. Warren: Gibbs, Boltzmann, and negative temperatures, Am. J. Phys. **83**, 163−170 (2015).

[84] R. Friedberg und J. E. Cameron: Test of the Monte Carlo method: Fast simulation of a small ising lattice, J. Chem. Phys. **52**, 6049−6058 (1970).

[85] A. S. Friedman: *Pressure - volume - temperature relationships of gaseous hydrogen, nitrogen and a hydrogen - nitrogen mixture*, Dissertation, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1950.

[86] A. Frigessi und B. Heidergott: *Markov Chains*, In: M. Lovric (Eds.): *International Encyclopedia of Statistical Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.

[87] H. Fröhlich: *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Clarendon Press, Oxford, 1949.

[88] J. W. Gibbs: *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale University Press, New Haven, 1902.

[89] R. Gilgen, R. Kleinrahm und W. Wagner: Supplementary measurements of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220 K to 360 K and pressures up to 13 MPa, J. Chem. Thermodyn. **24**, 1243−1250 (1992).

[90] R. Gilgen, R. Kleinrahm und W. Wagner: Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 MPa, J. Chem. Thermodyn. **26**, 383−398 (1994).

[91] R. Gilgen, R. Kleinrahm und W. Wagner: Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve, J. Chem. Thermodyn. **26**, 399−413 (1994).

[92] H. W. Graben und J. R. Ray: Unified treatment of adiabatic ensembles, Phys. Rev. A **43**, 4100−4103 (1991).

[93] H. W. Graben und J. R. Ray: Eight physical systems of thermodynamics, statistical mechanics, and computer simulations, Mol. Phys. **80** 1183−1193 (1993).

[94] A. N. Grigoriev, T. V. Kleshchonok, I. V. Markov und L. A. Bulavin: Monte Carlo determination of adiabatic compressibility of hard spheres, Mol. Sim. **46**, 905−910 (2020).

[95] E. M. Grzelak und J. R. Errington: Computation of interfacial properties via grand canonical transition matrix Monte Carlo simulation, J. Chem. Phys. **128**, 014710 (2008).

[96] K. E. Gubbins: The role of computer simulation in studying fluid phase equilibria, Mol. Sim. **2**, 223−252 (1989).

[97] E. A. Guggenheim: Grand partition functions and so-called "Thermodynamic Probability", J. Chem. Phys. **7**, 103−107 (1939).

[98] B. Guillot und Y. Guissani: Quantum effects in simulated water by the Feynman–Hibbs approach, J. Chem. Phys. **108**, 10162−10174 (1998).

[99] D. W. Hafemeister und J. D. Zahrt: Exchange-charge-model calculation of the Born−Mayer repulsive potential in ionic gases and crystals, J. Chem. Phys. **47**, 1428−1437 (1967).

[100] J. M. Haile und H. W. Graben: On the isoenthalpic-isobaric ensemble in classical statistical mechanics, Mol. Phys. **40**, 1433−1439 (1980).

[101] J. M. Haile: *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley, New York, 1997.

[102] K.-K. Han und H. S. Son: On the isothermal-isobaric ensemble partition function, J. Chem. Phys. **115**, 7793−7794 (2001).

[103] P. Hänggi, S. Hilbert und J. Dunkel: Meaning of temperature in different thermostatistical ensembles, Phil. Trans. R. Soc. A **374**, 20150039 (2016).

[104] J.-P. Hansen und L. Verlet: Phase transitions of the Lennard-Jones system, Phys. Rev. **184**, 151−161 (1969).

[105] F. Hedman und A. Laaksonen: Ewald summation based on nonuniform fast Fourier transform, Chem. Phys. Lett. **425**, 142−147 (2006).

[106] R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel: *Ab initio* potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of dilute helium gas. I. Helium–helium interatomic potential, Mol. Phys. **105**, 3013−3023 (2007).

[107] R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel: *Ab initio* potential energy curve for the neon atom pair and thermophysical properties of the dilute neon gas. I. Neon–neon interatomic potential and rovibrational spectra, Mol. Phys. **106**, 133−140 (2008).

[108] R. Hellmann: *Ab initio* potential energy surface for the nitrogen molecule pair and thermophysical properties of nitrogen gas, Mol. Phys. **111**, 387−401 (2012).

[109] R. Hellmann: *Ab initio* potential energy surface for the carbon dioxide molecule pair and thermophysical properties of dilute carbon dioxide gas, Chem. Phys. Lett. **613**, 133−138 (2014).

[110] R. Hellmann: Nonadditive three-body potential and third to eighth virial coefficients of carbon dioxide, J. Chem. Phys. **146**, 054302 (2017).

[111] R. Hellmann, B. Jäger und E. Bich: State-of-the-art *ab initio* potential energy curve for the xenon atom pair and related spectroscopic and thermophysical properties, J. Chem. Phys. **147**, 034304 (2017).

[112] T. L. Hill: *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1956.

[113] S. Hilbert, P. Hänggi und J. Dunkel: Thermodynamic laws in isolated systems, Phys. Rev. E **90**, 062116 (2014).

[114] R. W. Hockney und J. W. Eastwood: *Computer simulation using particles*, Taylor & Francis, New York, 1988.

[115] K. Huang: *Statistical Mechanics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1987.

[116] B. Jäger: *Molekulardynamische Simulationen von Argon unter Berücksichtigung nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen*, Diplomarbeit, Universität Rostock, Rostock, 2007.

[117] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel: *Ab initio* pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties of the dilute argon gas. I. Argon–argon interatomic potential and rovibrational spectra, Mol. Phys. **107**, 2181−2188 (2009).

[118] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel: *Ab initio* virial equation of state for argon using a new nonadditive three-body potential, J. Chem. Phys. **135**, 084308 (2011).

[119] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel: State-of-the-art *ab initio* potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas, J. Chem. Phys. **144**, 114304 (2016).

[120] Joint Committee for Guides in Metrology: Evaluation of measurement data- Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement - Propagation of distributions using a Monte Carlo method, Bur. Intl. Poids et Mesures, Sèveres, France, 2008.

[121] G. C. Kennedy: Pressure-volume-temperature relations in carbon dioxide at elevated temperatures and pressures, Am. J. Sci. **252**, 225−241 (1954).

[122] B. Kirchner, E. Ermakova, J. Solca und H. Huber: Chemical accuracy obtained in an *ab initio* molecular dynamics simulation of a fluid by inclusion of a three-body potential, Chem. Eur. J. **4**, 383−388 (1998).

[123] V. A. Kirillin, S. A. Ulybin und E. N. Zherdev: Experimental determination of the density of carbon dioxide at temperatures 0 to −50° C and pressures up to 500 bars, Teploenergetika **17**, 69−70 (1970).

[124] J. Klimeck: *Continued development of a one-sinker densimeter for accurate measurement of the thermal properties of carbon dioxide, argon, nitrogen and methane*, Dissertation, Universität Bochum, Bochum, 1997.

[125] J. Klimeck, R. Kleinrahm und W. Wagner: An accurate single-sinker densimeter and measurements of the (p, ρ, T) relation of argon and nitrogen in the temperature range from (235 to 520) K at pressures up to 30 MPa, J. Chem. Thermodyn. **30**, 1571−1588 (1998).

[126] F. Kohler, N. Quirke und J. W. Perram: Perturbation theory with a hard dumbbell reference system. I. Application to liquid nitrogen, J. Chem. Phys. **71**, 4728−4131 (1979).

[127] G. J. M. Koper und H. Reiss: Length scale for the constant pressure ensemble: Application to small systems and relation to Einstein fluctuation theory, J. Phys. Chem. **100**, 422−432 (1996).

[128] T. Kristóf und J. Liszi: Alternative implementations of the Gibbs ensemble Monte Carlo calculation, Chem. Phys. Lett. **261** 620−624 (1996).

[129] T. Kristóf und J. Liszi: Alternative Gibbs ensemble Monte Carlo implementations: Application in mixtures, Mol. Phys. **94**, 519−525 (1998).

[130] T. Kristóf, G. Rutkai, L. Merényi und J. Liszi: Molecular simulation of the Joule−Thomson inversion curve of hydrogen sulphide, Mol. Phys. **103**, 537−545 (2005).

[131] A. Kumar und W. J. Meath: Pseudo-spectral dipole oscillator strengths and dipole-dipole and triple-dipole dispersion energy coefficients for HF, HCl, HBr, He, Ne, Ar, Kr and Xe, Mol. Phys. **54**, 823−833 (1985).

[132] M. Lagache, P. Ungerer, A. Boutin und A. H. Fuchs: Prediction of thermodynamic derivative properties of fluids by Monte Carlo simulation, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 4333−4339 (2001).

[133] I. Latella, A. Pérez-Madrid, A. Campa, L. Casetti und S. Ruffo: Thermodynamics of nonadditive systems, Phys. Rev. Lett. **114**, 230601 (2015).

[134] I. Latella, A. Pérez-Madrid, A. Campa, L. Casetti und S. Ruffo: Long-range interacting systems in the unconstrained ensemble, Phys. Rev. E **95**, 012140 (2017).

[135] I. Latella, A. Campa, L. Casetti, P. Di Cintio, J. M. Rubi und S. Ruffo: Monte Carlo simulations in the unconstrained ensemble, Phys. Rev. E **103**, L061303 (2021).

[136] J. L. Lebowitz, J. K. Percus und L. Verlet: Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations, Phys. Rev. **153**, 250−254 (1967).

[137] E. W. Lemmon und R. Span: Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids, J. Chem. Eng. Data **51**, 785−850 (2006).

[138] K. Leonhard und U. K. Deiters: Monte Carlo simulations of neon and argon using *ab initio* potentials, Mol. Phys. **98**, 1603−1616 (2000).

[139] K. Leonhard und U. K. Deiters: Monte Carlo simulations of nitrogen using an *ab initio* potential, Mol. Phys. **100**, 2571−2585 (2002).

[140] M. B. Lewis und A. J. F. Siegert: Extension of the condensation theory of Yang and Lee to the pressure ensemble, Phys. Rev. **101**, 1227−1233 (1956).

[141] C. C. Lim und R. A. Aziz: Measurements of the velocity of sound in liquid argon and liquid krypton, Can. J. Phys. **45**, 1275−1287 (1967).

[142] C.-W. Lin und J. P. M. Trusler: Speed of sound in (carbon dioxide + propane) and derived sound speed of pure carbon dioxide at temperatures between (248

and 373) K and at pressures up to 200 MPa, J. Chem. Eng. Data **59**, 4099−4109 (2014).

[143] M. Litniewski: The microcanonical weight function: Application to molecular dynamics simulations, J. Phys. Chem. **94**, 6472−6478 (1990).

[144] F. London: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte, Z. Physik **63**, 245–279, 1930.

[145] A. Lotfi, J. Vrabec und J. Fischer: Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the NpT plus test particle method, Mol. Phys. **76**, 1319−1333 (1992).

[146] R. Lustig: *Thermodynamik molekularer Fluide aus Computersimulationen*, Habilitationsschrift, RWTH Aachen, Aachen, 1994.

[147] R. Lustig: Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble. I. Fundamentals, J. Chem. Phys. **100**, 3048−3059 (1994).

[148] R. Lustig: Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble. II. Application to computer simulation, J. Chem. Phys. **100**, 3060−3067 (1994).

[149] R. Lustig: Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble. III. Numerical results, J. Chem. Phys. **100**, 3068−3078 (1994).

[150] R. Lustig: Microcanonical Monte Carlo simulation of thermodynamic properties, J. Chem. Phys. **109**, 8816−8828 (1998).

[151] R. Lustig: Direct molecular NVT simulation of the isobaric heat capacity, speed of sound and Joule−Thomson coefficient, Mol. Sim. **37**, 457−465 (2011).

[152] R. Lustig: Statistical analogues for fundamental equation of state derivatives, Mol. Phys. **110**, 3041−3052 (2012).

[153] R. Lustig: Microcanonical thermodynamics of three and four atoms, J. Chem. Phys. **150**, 074303 (2019).

[154] G. C. Lynch und B. M. Pettitt: Grand canonical ensemble molecular dynamics simulations: Reformulation of extended system dynamics approaches, J. Chem. Phys. **107**, 8594−8610 (1997).

[155] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith und W. A. Wakeham: *Intermolecular Forces – Their Origin and Determination*, Clarendon Press, Oxford, 1981.

[156] A. Malijevský und A. Malijevský: Monte Carlo simulations of thermodynamic properties of argon, krypton, and xenon in liquid and gas state using new *ab initio* pair potentials, Mol. Phys. **101**, 3335−3340 (2003).

[157] A. M. Mamedov: On the thermodynamic properties of liquid nitrogen, Za Tekh. Prog. (Baku) **11**, 20−22 (1969).

[158] G. Marcelli und R. J. Sadus: Molecular simulation of the phase behavior of noble gases using accurate two-body and three-body intermolecular potentials, J. Chem. Phys. **111**, 1533−1540 (1999).

[159] G. Marcelli und R. J. Sadus: A link between the two-body and three-body interaction energies of fluids from molecular simulation, J. Chem. Phys. **112**, 6382−6385 (2000).

[160] E. Mathias, C.-A. Crommelin und J. Meihuizen: Le krypton, Physica **4**, 1200−1211 (1937).

[161] J. E. Mayer und M. G. Mayer: *Statistical Mechanics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1977.

[162] I. R. McDonald: Monte Carlo calculations for one- and two-component fluids in the isothermal-isobaric ensemble, Chem. Phys. Lett. **3**, 241−243 (1969).

[163] I. R. McDonald: NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures, Mol. Phys. **23**, 41−58 (1972).

[164] K. Meier und S. Kabelac: Pressure derivatives in the classical molecular-dynamics ensemble, J. Chem. Phys. **124**, 064104 (2006).

[165] K. Meier und S. Kabelac: Speed of sound instrument for fluids with pressures up to 100 MPa, Rev. Sci. Instrum. **77**, 123903 (2006).

[166] K. Meier und S. Kabelac: Speed-of-sound measurements in compressed nitrogen and dry air, J. Chem. Eng. Data **61**, 3941−3951 (2016).

[167] D. Meschede: *Gerthsen Physik*, 25. Auflage, Springer, Berlin, 2015.

[168] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller: Equation of state calculations by fast computing machines, J. Chem. Phys. **21**, 1087−1092 (1953).

[169] M. Mezei: A cavity-biased (T, V, μ) Monte Carlo method for the computer simulation of fluids, Mol. Phys. **40**, 901−906 (1980).

[170] M. Mezei: Grand-canonical ensemble Monte Carlo study of dense liquid, Mol. Phys. **61**, 565−582 (1987).

[171] A. Michels und C. Michels: Isotherms of carbon dioxide between 0° and 150° and pressures from 16 to 250 atmospheres (amagat densities 18-206), Proc. R. Soc. London, Ser. A, **153**, 201−214 (1935).

[172] A. Michels, C. Michels und H. Wouters: Isotherms of carbon dioxide between 70 and 3000 atmospheres (amagat densities between 200 and 600), Proc. R. Soc. London, Ser. A, **153**, 214−224 (1935).

[173] A. Michels, H. Wouters und J. de Boer: Isotherms of nitrogen between 200 and 3000 Atm. and 0 and 150 deg, Physica **3**, 585−589 (1936).

[174] A. Michels, Hub. Wijker und Hk. Wijker: Isotherms of argon between 0°C and 150°C and pressures up to 2900 atmospheres, Physica **15**, 627−633 (1949).

[175] A. Michels, T. Wassenaar und Th. N. Zwietering: The vapour pressure of liquid krypton, Physica **18**, 63−66 (1952).

[176] A. Michels, J. M. Levelt und W. De Graaff: Compressibility isotherms of argon at temperatures between −25°C and −155°C, and at densities up to 640 amagat (pressures up to 1050 atmospheres), Physica **24**, 659−671 (1958).

[177] G. Mie: Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper, Ann. Phys. **11**, 657−697 (1903).

[178] S. A. Mikhailenko und V. V. Pashkov: Surface tension and adiabatic compressibility of simple liquids, Zh. Fiz. Khim. **64**, 2905−2907 (1970).

[179] D. Möller und J. Fischer: Vapour liquid equilibria of a pure fluid from test particle method in combination with NpT molecular dynamics simulations, Mol. Phys. **69**, 463−473 (1990).

[180] A. Münster: Statistische Schwankungen und thermodynamische Stabilität, Z. Phys. **136**, 176−205 (1953).

[181] A. Münster: *Statistische Thermodynamik*, Springer, Berlin, 1956.

[182] A. Münster: Zur Theorie der generalisierten Gesamtheiten, Mol. Phys. **2**, 1−7 (1959).

[183] A. Münster: *Statistical Thermodynamics*, Vol. 1, Springer, Berlin, 1969.

[184] A. Münster: *Classical Thermodynamics*, Wiley, London, 1970.

[185] Y. Muto: Force between nonpolar molecules, Proc. Phys. Soc. Jpn. **17**, 629−631 (1943).

[186] A. E. Nasrabad und U. K. Deiters: Prediction of thermodynamic properties of krypton by Monte Carlo simulation using *ab initio* interaction potentials, J. Chem. Phys. **119**, 947−952 (2003).

[187] A. E. Nasrabad, R. Laghaei und U. K. Deiters: Prediction of the thermophysical properties of pure neon, pure argon, and the binary mixtures neon-argon and argon-krypton by Monte Carlo simulation using *ab initio* potentials, J. Chem. Phys. **121**, 6423−6434 (2004).

[188] A. E. Nasrabad und R. Laghaei: Computational studies on thermodynamic properties, effective diameters, and free volume of argon using an *ab initio* potential, J. Chem. Phys. **125**, 084510 (2006).

[189] T. A. N. Nguyen und V. T. Pham: Diagram of vapor-liquid equilibria for n-pentane using hybrid Gibbs ensemble Monte Carlo simulation, Vietnam J. Chem. **58**, 101−107 (2020).

[190] T. A. N. Nguyen und V. T. Pham: Calculation of thermodynamic properties of vapor–liquid equilibria using *ab initio* intermolecular potential energy surfaces for dimer O_2–O_2, Mol. Phys. **118**, 1736673 (2020).

[191] D. Nicholson und N. G. Parsonage: *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic, London, 1982.

[192] G. É. Norman und V. S. Filinov: Investigations of phase transitions by a Monte Carlo method, High Temp. **7**, 216−222 (1969).

[193] I. I. Novikov und Yu. S. Trelin: A new method of calculation of the thermodynamic diagram of working fluids, Teploenergetika **9**, 79−85 (1962).

[194] P. Nowak, R. Kleinrahm und W. Wagner: Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of nitorgen I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 66 K to 340 K at pressures up to 12 MPa, J. Chem. Thermodyn. **29**, 1137−1156 (1997).

[195] K. B. Oldham, J. C. Mylund und J. Spanier: *An Atlas of Functions*, 2nd ed., Springer, New York, 2009.

[196] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert und C. W. Clark: *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.

[197] L. Onsager: Electric moments of molecules in liquids, J. Am. Chem. Sco. **58**, 1486−1493 (1936).

[198] G. Orkoulas und D. P. Noon: Spatial updating in the great grand canonical ensemble, J. Chem. Phys. **131**, 161106 (2009).

[199] E. Pahl, F. Calvo, L. Koči und P. Schwerdtfeger: Accurate melting temperatures for neon and argon from *ab initio* Monte Carlo simulations, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 8207−8210 (2008).

[200] A. Z. Panagiotopoulos: Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble, Mol. Phys. **61**, 813−826 (1987).

[201] A. Z. Panagiotopoulos: Adsorption and capillary condensation of fluids in cylindrical pores by Monte Carlo simulation in the Gibbs ensemble, Mol. Phys. **62**, 701−719 (1987).

[202] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton und D. J. Tildesley: Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: Alternative derivation, generalization, and application to mixture and membrane equilibria, Mol. Phys. **63**, 527−545 (1988).

[203] M. Parrinello und A. Rahman: Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196−1199 (1980).

[204] M. Parrinello und A. Rahman: Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, J. Appl. Phys. **52**, 7182−7190 (1981).

[205] M. Parrinello und A. Rahman: Strain fluctuations and elastic constants, J. Chem. Phys. **76**, 2662−2666 (1982).

[206] E. M. Pearson, T. Halicioglu und A. William: Laplace-transform technique for deriving thermodynamic equations from the classical, Phys. Rev. A **32**, 3030−3039 (1985).

[207] V. T. Pham und U. K. Deiters: Thermodynamic properties of vapor-liquid equilibria from Monte-Carlo simulation using *ab initio* intermolecular potentials of systems H_2−H_2 and F_2−F_2, Z. Phys. Chem. **233**, 493−525 (2019).

[208] S. Picaud und P. Jedlovszky: Molecular-scale simulations of organic compounds on ice: application to atmospheric and interstellar sciences, Mol. Sim. **45**, 403−416 (2019).

[209] L. L. Pitaevskaya und A. V. Bilevich: The velocity of ultrasound in carbon dioxide at pressures up to 4.5 kbar, Russ. J. Phys. Chem. **47**, 126−127 (1973).

[210] V. N. Popov und M. Kh. Sayapov: Density of carbon dioxide in the liquid phase, Teploenergetika **17**, 76 (1970).

[211] B. Povt, K. Rith, C. Scholz und F. Zetsche: *Teilchen und Kerne: Eine Einführung in die physikalischen Konzepte*, 4. Auflage, Springer, Berlin, 1997.

[212] I. S. Radovskii: Sound velocity measurements in saturated liquid argon, Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz. **3**, 159−161 (1963).

[213] J. R. Ray, H. W. Graben und J. M. Haile: A new adiabatic ensemble with particle fluctuations, J. Chem. Phys. **75**, 4077−4079 (1981).

[214] J. R. Ray: Fluctuations and thermodynamic properties of anisotropic solids, J. Appl. Phys. **53**, 6441−6443 (1982).

[215] J. R. Ray: Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size, J. Chem. Phys. **79**, 5128−5130 (1983).

[216] J. R. Ray und A. Rahman: Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids, J. Chem. Phys. **80**, 4423−4428 (1984).

[217] J. R. Ray und H. W. Graben: Fundamental treatment of the isoenthalpic-isobaric ensemble, Phys. Rev. A **34**, 2517−2519 (1986).

[218] J. R. Ray: Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics, Comput. Phys. Rep. **8**, 109−151 (1988).

[219] J. R. Ray und H. W. Graben: Fourth adiabatic ensemble, J. Chem. Phys. **93**, 4296−4298 (1990).

[220] J. R. Ray: Microcanonical ensemble Monte Carlo method, Phys. Rev. A **44**, 4061−4064 (1991).

[221] J. R. Ray und R. J. Wolf: Monte Carlo simulations at constant chemical potential and pressure, J. Chem. Phys. **98**, 2263−2267 (1993).

[222] J. R. Ray und R. J. Wolf: New ensemble for constant-chemical-potential simulations, In: D. P. Landau, K. K. Mon und H.-B. Schüttler (Eds.): *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics VI*, Springer, Berlin, Heidelberg, 183−187, 1993.

[223] J. R. Ray und H. Zhang: Correct microcanonical ensemble in molecular dynamics, Phys. Rev. E **59**, 4781−4785 (1999).

[224] J. S. Rowlinson und B. Widom: *Molecular theory of capillarity*, Dover ed., Dover Publ., Mineola, NY, 2002.

[225] G. Rutkai, A. Köster, G. Guevara-Carrion, T. Janzen, M. Schappals, C. W. Glass, M. Bernreuther, A. Wafai, S. Stephan, M. Kohns, S. Reiser, S. Deublein, M. Horsch, H. Hasse und J. Vrabec: ms2: A molecular simulation tool for thermodynamic properties, release 3.0, Comput. Phys. Commun. **221**, 343−351 (2017).

[226] R. A. Sack: Pressure-dependent partition functions, Mol. Phys. **2**, 8−22 (1959).

[227] J. J. Salacuse, A. R. Denton und P. A. Egelstaff: Finite-size effects in molecular dynamics simulations: Static structure factor and compressibility. I. Theoretical method, Phys. Rev. E **53**, 2382−2389 (1996).

[228] W. Schenk und F. Kremer: *Physikalisches Praktikum*, 14. Auflage, Springer, Wiesbaden, 2014.

[229] P. Schofield: Wavelength-dependent fluctuations in classical fluids: I. The long wavelenght limit, Proc. Phys. Soc. **88**, 149−170 (1966).

[230] F. Schwabl: *Statistische Mechanik*, 3. Auflage, Springer, Berlin, 2006.

[231] L. M. Sesé: Feynman–Hibbs potentials and path integrals for quantum Lennard-Jones systems: Theory and Monte Carlo simulations, Mol. Phys. **85**, 931−947 (1995).

[232] P. Sindzingre, G. Ciccotti, C. Massobrio und D. Frenkel: Partial enthalpies and related quantities in mixtures from computer simulation, Chem. Phys. Lett. **136**, 35−41 (1987).

[233] B. Smit und D. Frenkel: Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble, Mol. Phys. **68**, 951−958 (1989).

[234] J. Solca, A. J. Dyson, G. Steinebrunner, B. Kirchner und H. Huber: Melting curve for argon calculated from pure theory, Chem. Phys. **224**, 253−261 (1997).

[235] J. Solca, A. J. Dyson, G. Steinebrunner, B. Kirchner und H. Huber: Melting curves for neon calculated from pure theory, J. Chem. Phys. **108**, 4107−4111 (1998).

[236] R. Span und W. Wagner: A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data **25**, 1509−1596 (1996).

[237] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner und A. Yokozeki: A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 1361−1433 (2000).

[238] O. Steinhauser: Reaction field simulation of water, Mol. Phys. **45**, 335−348 (1982).

[239] G. Stell, J. C. Rasaiah und H. Narang: Thermodynamic perturbation theory for simple polar fluids. II, Mol. Phys. **27**, 1393−1414 (1974).

[240] B. Stenqvist, M. Trulsson, A. I. Abrikosov und Mikael Lund: Direct summation of dipole-dipole interactions using Wolf formalism, J. Chem. Phys. **143**, 014109 (2015).

[241] S. Stephan, M. Thol, J. Vrabec und H. Hasse: Thermophysical properties of the Lennard-Jones fluid: Database and data assessment, J. Chem. Inf. Model. **59**, 4248−4265 (2019).

[242] A. J. Stone: *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, New York, 1995.

[243] W. B. Streett: Liquid–vapor phase behavior and liquid phase density in the system neon–argon at high pressures, J. Chem. Phys. **46**, 3282−3286 (1967).

[244] W. B. Streett und L. A. K. Staveley: The $P - V - T$ behavior of liquid nitrogen at temperatures from 77° to 120° K and pressures to 680 atmospheres, Adv. Cryo. Eng. **12**, 363−374 (1967).

[245] W. B. Streett und L. A. K. Staveley: Experimental study of the equation of state of liquid krypton, J. Chem. Phys. **55**, 2495−2506 (1971).

[246] W. B. Streett und M. S. Constantino: Measurements of the velocity of sound in liquid argon from 90 to 160 K and pressures to 3400 atm, Physica **75**, 283−296 (1974).

[247] M. B. Sweatman und N. Quirke: Modelling gas adsorption in slit-pores using Monte Carlo simulation, Mol. Sim. **27**, 295−321 (2001).

[248] R. H. Swendsen: Thermodynamics of finite systems: A key issues review, Rep. Prog. Phys. **81**, 072001 (2018).

[249] K. T. Tang und J. P. Toennies: An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients, J. Chem. Phys. **80**, 3726−3741 (1984).

[250] C. Tegeler, R. Span und W. Wagner: A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**, 779−850 (1999).

[251] M. J. Terry, J. T. Lynch, M. Bunclark, K. R. Mansell und L. A. K. Staveley: The densities of liquid argon, krypton xenon, oxygen, nitrogen, carbon monoxide methane, and carbon tetrafluoride along the orthobaric liquid curve, J. Chem. Thermodyn. **1**, 413−424 (1969).

[252] F. Theeuwes und R. J. Bearman: The p, V, T behavior of dense fluids$^{(2)}$ III. The vapor pressure and orthobaric density of krypton, J. Chem. Thermodyn. **2**, 179−185 (1970).

[253] J. Thoen, E. Vangeel und W. Van Dael: Sound velocity measurements in liquid argon as a function of pressure and temperature, Physica **45**, 339−356 (1969).

[254] M. Thol, G. Rutkai, A. Köster, R. Lustig, R. Span und J. Vrabec: Equation of state for the Lennard-Jones fluid, J. Phys. Chem. Ref. Data **45**, 023101 (2016).

[255] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott und S. J. Plimpton: LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, Comp. Phys. Commun. **271**, 108171 (2022).

[256] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell und B. N. Taylor: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2018, J. Phys. Chem. Ref. Data **50**, 033105 (2021).

[257] D. L. Timrot, V. E. Lyusternik und E. E. Ustyuzhanin: Experimental study of the density of nitrogen in the cryogenic region, including the two-phase state, Teplofiz. Svoistva Veshchestv Nizk. Temp., Mater. Vses. Soveshch. **1**, 197159−197162 (1972).

[258] A. Y. Toukmaji und J. A. Board Jr.: Ewald summation techniques in perspective: A survey, Comp. Phys. Com. **95**, 73−92 (1996).

[259] N. J. Trappeniers, T. Wassenaar und G. J. Wolkers: Isotherms and thermodynamic properties of krypton at temperatures between 0° and 150°C and at densities up to 620 amagat, Physica **32**, 1503−1520 (1966).

[260] W. Van Dael, A. Van Itterbeek, A. Cops und J. Thoen: Sound velocity measurements in liquid argon, oxygen and nitrogen, Physica **32**, 611−620 (1966).

[261] J. D. van der Waals: *Over de Continuiteit van den Gas- en Vloeistoftoestand*, Dissertation, Universität Leiden, Leiden, 1873.

[262] M. Venkatraj, M. G. Müller, H. Huber und R. J. Gdanitz: Calculation of thermodynamical, transport, and structural properties of neon in liquid and supercritical

phases by molecular dynamics simulations using an accurate *ab initio* pair potential, Collect. Czech. Chem. Commun. **68**, 627−643 (2003).

[263] M. Venkatraj, C. Bratschi, H. Huber und R. J. Gdanitz: Monte Carlo simulations of vapor–liquid equilibria of neon using an accurate *ab initio* pair potential, Fluid Phase Equilib. **218**, 285−289 (2004).

[264] F. Vesely: *Computerexperimente an Flüssigkeitsmodellen*, Physik Verlag, Weinheim, 1978.

[265] M. Vlasiuk, F. Frascoli und R. J. Sadus: Molecular simulation of the thermodynamic, structural, and vapor-liquid equilibrium properties of neon, J. Chem. Phys. **145**, 104501 (2016).

[266] M. Vlasiuk und R. J. Sadus: Predicting vapor-liquid phase equilibria with augmented *ab initio* interatomic potentials, J. Chem. Phys. **146**, 244504 (2017).

[267] M. Vlasiuk und R. J. Sadus: *Ab initio* interatomic potentials and the thermodynamic properties of fluids, J. Chem. Phys. **147**, 024505 (2017).

[268] E. Vogel, B. Jäger, R. Hellmann und E. Bich: *Ab initio* pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II. Thermophysical properties for low-density argon, Mol. Phys. **108**, 3335−3352 (2010).

[269] P. S. Vogt, R. Liapine, B. Kirchner, A. J. Dyson, H. Huber, G. Marcelli und R. J. Sadus: Molecular simulation of the vapour–liquid phase coexistence of neon and argon using *ab initio* potentials, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1297−1302 (2001).

[270] A. V. Voronel, V. G. Gorbunova, V. A. Smirnov, N. G. Shmakov und V. V. Shekochikhina: Thermodynamic quantities of pure liquids and applicability of the asymptotic laws near the critical point,Zh. Eksp. Teor. Fiz. **63**, 964−980 (1972).

[271] C. Waibel: *Development of a polarizable transferable force field for vapor-liquid equilibria calculations*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2019.

[272] L. Wang und R. J. Sadus: Three-body interactions and solid-liquid phase equilibria: Application of a molecular dynamics algorithm, Phys. Rev. E **74**, 031203 (2006).

[273] L. Wang und R. J. Sadus: Relationships between three-body and two-body interactions in fluids and solids, J. Chem. Phys. **125**, 144509 (2006).

[274] J. D. Weeks, D. Chandler und H. C. Andersen: Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids, J. Chem. Phys. **54**, 5237−5247 (1971).

[275] S. Weerasinghe und B. M. Pettitt: Ideal chemical potential contribution in molecular dynamics simulations of the grand canonical ensemble, Mol. Phys. **82**, 897−912 (1994).

[276] B. Widom: Some topics in the theory of fluids, J. Chem. Phys. **39**, 2808−2812 (1963).

[277] D. Wolf, P. Keblinski, S. Phillpot und J. Eggebrecht: Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation, J. Chem. Phys. **110**, 8254−8282 (1999).

[278] W. W. Wood: Monte Carlo calculations for hard disks in the isothermal-isobaric ensemble, J. Chem. Phys. **48**, 415−434 (1968).

[279] W. W. Wood: NpT ensemble Monte Carlo calculations for the hard-disk fluid, J. Chem. Phys. **52**, 729−741 (1970).

[280] D. E. Woon: Accurate modeling of intermolecular forces: A systematic Møller−Plesset study of the argon dimer using correlation consistent basis sets, Chem. Phys. Lett. **204**, 29−35 (1993).

[281] C. N. Yang und T. D. Lee: Statistical theory of equations of state and phase transitions. I. Theory of condensation, Phys. Rev. **87**, 404−409 (1952).

[282] Y. Yonezawa: A long-range electrostatic potential based on the Wolf method charge-neutral condition, J. Chem. Phys. **136**, 244103 (2012).